

UNIVERSITÉ DE NANTES

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE NANTES

ANNÉE 1964-1965

N° 3

Première Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION
PERIODIQUE

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

THÈSE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ÉTAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement

par

Mademoiselle Claude NÉAU

née le 15 mars 1936 à NANTES

Pharmacien

Licenciée ès-Sciences

Assistante à la Faculté

Membres du Jury : Monsieur le Professeur PLOQUIN, Président

: Monsieur le Professeur MONNET, Juge

: Monsieur GUIHARD R.,

Maître de Conférences-Agrégé, Juge

1965

UNIVERSITÉ DE NANTES

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE NANTES

ANNÉE 1964-1965

N° 3

Première Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION PERIODIQUE

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

THÈSE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ÉTAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement

par

Mademoiselle Claude NÉAU

née le 15 mars 1936 à NANTES

Pharmacien

Licenciée ès-Sciences

Assistante à la Faculté

Membres du Jury : Monsieur le Professeur PLOQUIN, Président

: Monsieur le Professeur MONNET, Juge

: Monsieur GUIHARD R.,

Maître de Conférences-Agrégé, Juge

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE NANTES

Doyen Honoraire de la Faculté

M. AUVIGNE

Professeurs Honoraires de l'Ecole de Plein Exercice de l'Ecole Nationale et de la Faculté

MM. DALLONGEVILLE, GUERITHAULT, GUEGUEN, PICARD, LEROUX

Doyen

M. Y. BOQUIEN

Assesseur

M. R. MONNET

Professeurs titulaires de chaires

MM. Y. BOQUIEN	Clinique Médicale B	MM. P. MALVY	Pathologie Chirurgicale
R. BUREAU	Clinique Chirurgicale Infantile et	Ch. MIRAILLE	Clinique Traumatologique
Y. BUREAU	Orthopédique	R. MONNET	Matière Médicale et Pharmacologie
J. DELAIRE	Clinique Dermatologique	M. MOUSSEAU	Clinique Chirurgicale
A. FOUCAUD	Clinique Stomatologique	M. NEDELEC	Clinique Urologique
H. GIROIRE	Botanique	P. PERRIN	Médecine Sociale et Médecine du Travail
J. GRISLAIN	Clinique Neurologique	J. PLOQUIN	Pharmacie Chimique
J. GUILLON	Clinique Médicale Infantile	Y. STEPHAN	Pharmacodynamie et Chimie Biologique
J. HOREAU	Pathologie Médicale		Pharmaceutique
J. P. KERNEIS	Clinique Médicale A	J. TUSQUES	Histologie
J. LEGRAND	Anatomie Pathologique	P. VERAN	Thérapeutique
E. P. LOSSOUARN	Clinique Ophthalmologique	F. VIOLETTE	Physiologie
	Chimie Pharmaceutique		

Professeurs titulaires à titre personnel

MM. L. DUMORTIER	Médecine Légale et Médecine du Travail	MM. P. MINICONI	Médecine Générale
F. GILLOT	Pédiatrie	Mme MUSSINI-MONTPELLIER (détachée à Alger)	Anatomie Pathologique

Chargés de cours sans limite de temps

M. E. PICHAT Anatomie

Maîtres de conférences-agrégés

MM. J. BARBIN	Anatomie	MM. D. GUIHARD	Physique
F. BARON	O. R. L.	R. GUIHARD	Physique
S. BERNARD	Biochimie Médicale	Ch. MOIGNETEAU	Pneumo-Phthisiologie
H. BOITEAU	Toxicologie	Ch. ROUSSEAU (f. f.)	Sciences Naturelles
J. CORROLLER	Pneumo-Phthisiologie	R. SENELAR	Histologie
S. COTTIN	Thérapeutique	C. VERMEIL	Parasitologie
A. COURTIEU (f. f.)	Bactériologie	L. WELIN (f. f.)	Pharmacodynamie
A. GAILLARD	Stomatologie		

Agrégés en exercice

MM. J. AUVIGNE	Urologie	MM. F. HERVOUET	Ophthalmologie
H. BARRIERE	Dermatologie	P. HOULNE	Obstétrique
A. CHARBONNEL (f. f.)	Neurologie	M. OURY	Médecine Générale
J. GOUIN	Orthopédie	A. SILVESTRE DE FERRON	Chirurgie Générale
J. GUENEL	Médecine Générale	J. SOURDILLE	Chirurgie Générale
D. HERVOUET (f. f.)	Médecine Générale		

Chargés de cours

MM. L. CORMAN	Psychiatrie	MM. F. MONNIER	Hydrologie Pharmaceutique
P. JARDIN	Législation et Dénatologie Pharmaceutique	J. TARDIVEAU	Radiologie

Secrétaire de la Faculté

M. E. BOULESTEIX

Conservateur de la Bibliothèque de l'Université

Mme GALKOWSKI

A ma famille

A mes amis

A Monsieur le Professeur Jean PLOQUIN
Professeur de Pharmacie Chimique
à la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de NANTES

qui nous a proposé le sujet de cette
thèse, a guidé nos travaux avec une
bienveillance constante.

Nous le prions de bien vouloir
trouver ici l'expression de notre re-
connaissance et de notre attache-
ment respectueux et dévoué.

INTRODUCTION

A Monsieur le Professeur R. MONNET
Assesseur du Doyen de la Faculté Mixte de Médecine
et de Pharmacie de NANTES
Professeur de Matière Médicale et de Pharmacologie

qui a bien voulu nous faire l'honneur
de juger notre thèse.

Nous avons été très sensible à
l'accueil bienveillant qu'il nous a
toujours réservé et à l'intérêt qu'il
a bien voulu nous témoigner.

Nous le prions de bien vouloir
accepter l'expression de notre vive
gratitude et de notre profonde re-
connaissance.

A Monsieur le Maître de Conférences Agrégé R. GUIHARD

qui a bien voulu accepter de faire
partie de notre jury.

Nous lui exprimons nos remer-
ciements les plus vifs et les plus
respectueux.

INTRODUCTION

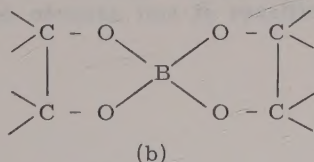
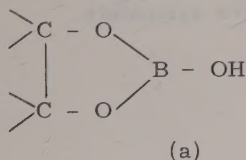
C'est en 1928 que MALAPRADE découvrit la scission oxydative de la liaison C-C simple, par l'acide periodique, lorsque chacun des 2 atomes de carbone est lié à un atome d'oxygène, sous forme de fonction alcool ou de groupe carbonyle.

Ce n'est pas là le moindre apport des pharmaciens français au développement de la chimie organique. En effet, depuis cette date, plus de 2 000 publications se rapportent, directement ou non, à cette question. De nombreux chercheurs, pour la plupart élèves des Professeurs FLEURY, COURTOIS, MALANGEAU, de la Faculté de Pharmacie de Paris, et du Professeur MESNARD de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, entre autres, ont étendu le domaine des applications analytiques de la réaction précédente.

Des travaux très importants se rapportent en particulier à la nature des produits formés soit après attaque complète par un excès d'acide periodique, soit après une réaction limitée à ses premiers stades.

Par contre, ce sont en majeure partie des auteurs étrangers qui ont étudié le mécanisme de l'oxydation periodique et c'est en 1938 seulement que parut la première étude cinétique devant permettre d'envisager un mécanisme. La connaissance de ce dernier est capitale si l'on veut utiliser l'oxydation periodique dans l'analyse des conformations stéréochimiques ou dans l'étude d'autres mécanismes réactionnels susceptibles d'entrer en compétition avec cette oxydation.

On sait par exemple que l'Acide Borique forme des complexes avec les polyols, les acides α hydroxylés, etc., c'est-à-dire avec des composés oxydables par l'acide periodique, et l'on admet généralement que ces complexes ont des structures d'esters cycliques telles que (a) ou (et) (b).



Mais, on sait également que l'acide periodique n'agit pas sur les esters, éthers, cétales, etc., dérivés des molécules polyhydroxylées précédentes et normalement sensibles quand les hydroxyles sont libres.

On peut donc envisager une compétition entre les réactions oxydante de l'acide periodique et complexante de l'acide borique, lorsqu'on mettra en présence dans des conditions convenables, un composé polyhydroxylé, l'acide periodique et l'acide borique.

Pour aborder ce problème, nous avons dû étudier le mécanisme de la réaction de MALAPRADE, et la nature du réactif periodique dans diverses conditions expérimentales.

Dans ce compte rendu de notre travail, nous nous proposons d'exposer :

- Dans une première partie, une étude bibliographique de la réaction periodique ; celle-ci sera aussi résumée que possible et limitée aux sujets directement liés à notre problème.

Nous nous excusons auprès des auteurs dont les travaux ne seront pas cités, mais plusieurs revues de cette question sont déjà parues (COURTOIS, MALANGEAU, MESNARD, ...) et vouloir tout dire alourdirait notre rédaction.

Nous nous intéresserons donc uniquement aux groupements fonctionnels attaqués et aux mécanismes proposés.

- Dans une seconde partie comprenant une étude bibliographique puis l'exposé de nos travaux personnels, nous chercherons à préciser la structure du réactif periodique.

- La troisième partie sera consacrée à nos recherches expérimentales et théoriques sur le mécanisme de l'oxydation periodique, la compétition avec l'acide borique, l'influence du solvant, le remplacement des groupes hydroxyles de la molécule attaquée par d'autres radicaux isostères.

- Enfin, nous essaierons de dégager des conclusions aussi précises que possible, compte tenu des hypothèses et des approximations que nous aurons été amenés à faire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Nantes sous la direction de Monsieur le Professeur J. PLOQUIN qui a bien voulu nous confier le sujet de cette étude et en assumer la haute et bienveillante direction. Qu'il trouve ici l'expression de notre profond et respectueux attachement.

Nous assurons Monsieur le Professeur R. MONNET de notre vive gratitude pour nous avoir fait l'honneur de juger notre thèse et nous avoir toujours témoigné un bienveillant intérêt.

Nos très vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur R. GUIHARD qui a bien voulu faire partie de notre jury et nous sommes heureuse de lui témoigner ici notre profonde reconnaissance.

Que l'équipe du Laboratoire de Pharmacie Chimique soit remerciée de son aide efficace et soit assurée de notre très vive sympathie.

PREMIÈRE PARTIE

LA RÉACTION PERIODIQUE

CONDITIONS GENERALES DE LA REACTION

GROUPEMENTS FONCTIONNELS ATTAQUES

MECANISMES PROPOSES

A) ETUDES CINETIQUES

B) ARGUMENTS EXPERIMENTAUX AUTRES QUE CINETIQUES

CONDITIONS GÉNÉRALES DE LA RÉACTION

Contrairement à l'oxydation par le tétracétate de plomb (Réaction de CRIEGEE) qui est effectuée en milieu anhydre ou pauvre en eau, la réaction periodique est réalisée classiquement en milieu aqueux.

La force ionique n'est pas souvent précisée, mais on opère généralement en milieu très dilué. Le pH est variable, mais presque toujours dans la zone acide. On a étudié l'influence du pH sur le déroulement de la réaction ; dans des cas particuliers, sa valeur est fixée par l'emploi de tampons minéraux qui déterminent simultanément la force ionique du milieu.

La réaction est le plus souvent réalisée à la température du laboratoire, ou à 0°. Quelques réactions sont trop lentes à basse température : on travaille alors à 37°, 50°, exceptionnellement à 100°.

Il peut être utile d'opérer à l'obscurité, car l'influence de la lumière est connue, plus d'ailleurs sur l'acide iodique formé que sur l'acide periodique lui-même.

La réaction peut être ralentie en opérant dans un solvant mixte (eau + alcool, eau + dioxanne, eau + acide acétique), mais pour qu'elle ait lieu, la présence de l'eau est nécessaire.

Le réactif est, soit une solution aqueuse d'acide periodique, soit une solution de divers périodates alcalins dans H_2SO_4 dilué.

GROUPEMENTS FONCTIONNELS ATTAQUÉS

MALAPRADE découvrit l'action de l'acide periodique sur les polyols homogènes de C_2 en C_5 qui, tous, s'oxydent suivant le schéma général :



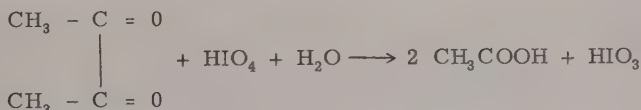
La première extension de cette oxydation vint de MALAPRADE lui-même, quand il démontra que le glucose dans les mêmes conditions s'oxydait également en formol et acide formique, l'acide periodique étant réduit en acide iodique : la fonction pseudo aldéhydique du glucose donnant de l'acide formique comme l'aurait fait une fonction alcool secondaire.

FLEURY avec divers collaborateurs montra ensuite que l'acide periodique (dans les mêmes conditions) n'attaquait ni les alcools simples, ni le pentaérythrol dont les hydroxyles sont en β et non plus sur des atomes de carbone adjacents (en α) ; l'ester β glycéromonophosphorique n'est pas oxydé, alors que l'isomère α l'est normalement.

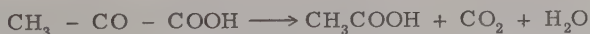
La sélectivité de l'oxydation periodique paraît dès lors établie et limitée aux α glycols et aux aldoses.

Mais d'autres fonctions oxygénées peuvent être substituées à l'une des fonctions alcool ; ce sont les fonctions cétone et acide carboxylique.

On démontra plus tard l'extension aux α dicétones et aux acides α cétoniques. Le diacétyle, par exemple, s'oxyde en 2 molécules d'acide acétique :

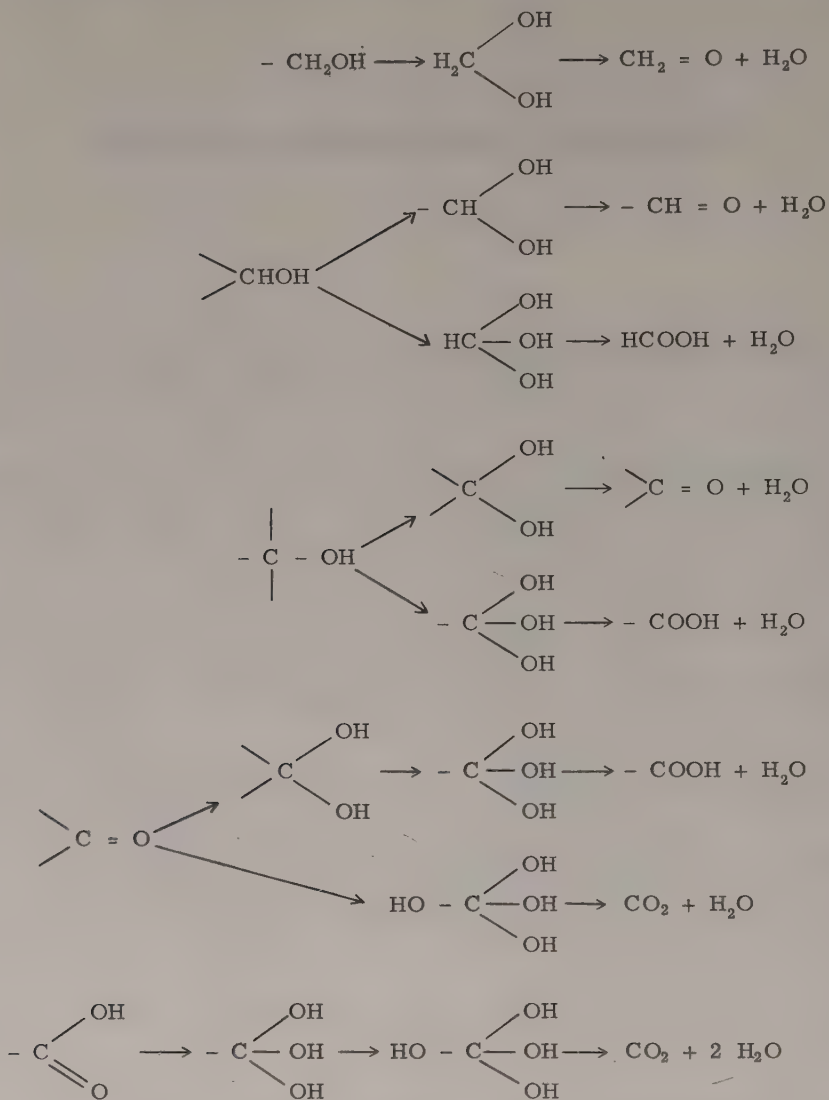


L'acide pyruvique donne de même de l'acide acétique et de l'acide carbonique



Un seul schéma réactionnel sans prétention mécanique permet de faire entrer toutes ces scissions oxydatives dans la même représentation. Il suffit d'écrire les groupements carbonyle et carboxyle sous les formes hydratées (hydrates d'aldéhydes ou de cétones, orthoacides) et de dire ensuite que dans l'intervention d'une molécule d'acide periodique *"tout se passe comme si"* l'on

additionnait un hydroxyle (élément de l'eau oxygénée) sur chaque carbone intéressé, avec rupture de la liaison C-C. On obtient ainsi les schémas suivants :

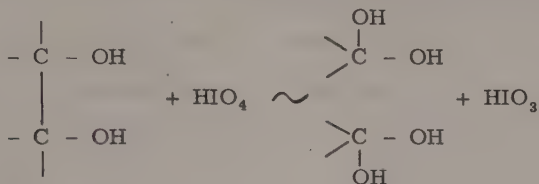


Donc :

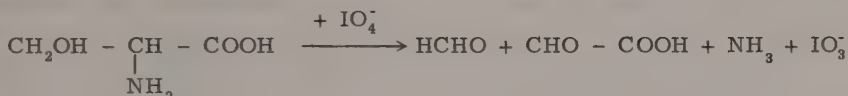
- une fonction alcool primaire donne toujours du formol.
- une fonction alcool secondaire donne un aldéhyde ou de l'acide formique, selon qu'elle est initialement contigüe à 1 ou 2 autres fonctions hydroxylées (ou pseudohydroxylées).
- une fonction alcool tertiaire conduit dans les mêmes conditions à une cétone ou un acide carboxylique.

- les fonctions aldéhyde ou cétone fournissent, soit un acide organique, soit de l'acide carbonique, et les fonctions acide passent à l'état d'acide carbonique.

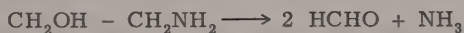
D'une façon générale donc nous aurons le schéma suivant :



En 1939, NICOLET et SCHINN montrèrent que la sérine et la thréonine étaient sensibles à l'action de l'acide periodique. L'oxydation de la sérine, par exemple, s'établit ainsi :



Un groupe hydroxyle sur l'un des atomes de carbone de la liaison C-C attaquée peut donc être remplacé par un radical isostère azoté NH_2 . Effectivement, les α amino-alcools peuvent être dosés par oxydation periodique, par exemple la monoéthanolamine.



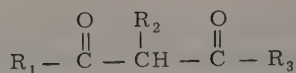
L'éthylène diamine est oxydée également, mais beaucoup moins vite. Les α amino-acides se comportent comme les acides α hydroxylés correspondants, mais la réaction est ralentie.

Pour les composés azotés, des réactions secondaires rendent l'étude de l'oxydation periodique très délicate et lui enlèvent souvent son caractère quantitatif, interdisant donc toutes les applications analytiques, sauf cas particuliers.

L'oxydation periodique des dérivés sulfhydrylés (par substitution de S à O dans les groupes OH et C = O précédents) n'a pas été mentionnée d'une façon générale. Il est vrai que dans ce cas, le passage aux disulfures est à prévoir et masquerait une réaction semblable à celle de MALAPRADE, si elle existe dans cette série. Cependant, l'école tchécoslovaque de ZUMAN a étudié l'oxydation periodique des α aminothiols analogues aux α amino-alcools.

Par contre, en 1936, Mlle BON-BERNATETS a signalé que l'acide periodique oxydait également des corps ne possédant pas d'hydroxyles sur des atomes de C voisins (acides malonique et citrique).

Ce problème fut repris en 1946 et années suivantes par SPRINSON et CHARGRAFF, P. FLEURY et J. COURTOIS et leurs élèves, puis par HUEBNER, AMES et BUBL. L'acide periodique attaque les composés de formule :



R_1 , R_2 , R_3 pouvant être de l'hydrogène, un hydroxyle ou un radical organique. Dans ces conditions, c'est le carbone (2) qui est le premier oxydé par substitution d'un hydroxyle à l'hydrogène.

Le produit hydroxylé ainsi obtenu présente alors la structure α hydroxylée classique et l'oxydation periodique se poursuit dans les règles habituelles. Cependant, il ne semble pas, à notre connaissance, qu'on ait étudié d'autres composés à méthylène actif que ceux où les groupes activateurs sont oxygénés. Le terme de "*superoxydation*" a été employé pour distinguer ces cas particuliers, sans avoir démontré toutefois qu'il correspondait à un mécanisme initial différent. Il vaudrait mieux, nous semble-t-il, le réserver aux actions secondaires de l'acide periodique sur des produits formés d'abord dans les réactions normales dues à cet oxydant.

Dans une note parue en marge de son article, J. COURTOIS écrit par exemple : "Il a été fréquemment observé dans ce laboratoire que l'acide formique prenant naissance à la suite d'une oxydation periodique était plus facilement oxydé par ce réactif oxydant que l'acide formique ajouté en milieu réactionnel. Ces faits, observés avec régularité depuis vingt ans par P. FLEURY, J. COURTOIS et leurs collaborateurs, résultent peut-être du fait que l'acide formique pourrait apparaître sous forme d'acide orthoformique au cours de

la réaction. L'acide orthoformique $H - \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} - OH$ possédant des hydroxyles con-

tigus, bien que disposés sur le même atome de carbone, devrait être plus facilement oxydable par l'acide periodique que l'acide formique".

L'acide formique naissant peut ainsi, dans une réaction secondaire, consommer un excès d'acide periodique en passant à l'état d'acide carbonique.

On voit donc que la réaction de MALAPRADE a été étendue à de nombreuses fonctions. Toutefois, le choix des conditions expérimentales permet de restreindre la spécificité car les diverses molécules oxygénées ou oxygénées et azotées, présentent une réactivité plus ou moins grande qu'il importait de préciser.

SENSIBILITE DE CES DIVERS GROUPEMENTS FONCTIONNELS A L'OXYDATION PERIODIQUE -

Les travaux dans ce domaine sont extrêmement nombreux. Diverses méthodes ont été employées : dans des conditions expérimentales aussi strictement semblables que possible, on a comparé ou bien les vitesses, ou bien les taux d'oxydation d'une série de glycols simples ou de composés présentant seulement une liaison C-C oxydable.

Les résultats obtenus ont été confirmés en étudiant les ruptures successives, ou plus souvent simultanées mais à des vitesses et des taux différents, de molécules présentant plusieurs possibilités de scission periodique, par exemple les aldoses, cétooses, acide tartrique, etc.

On a obtenu également de précieux renseignements en soumettant des polyols, entre autres, à une oxydation incomplète par l'acide periodique, ou

encore en mettant en concurrence des mélanges de glycols (propylène glycol et éthylène glycol par exemple) vis à vis de 5 à 40 % de l'acide periodique nécessaire à l'oxydation totale.

L'analyse des produits formés indiquait l'ordre de sensibilité des diverses liaisons. On a établi ainsi l'ordre des affinités suivant :



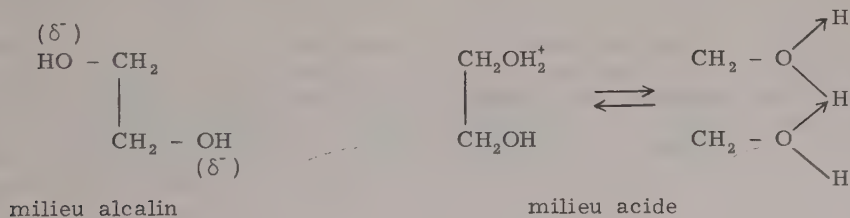
et dans les hexoses la première attaque porte sur le groupement $-\text{CHOH}-\text{C}=\text{O}$; dans les aldohexoses il n'apparaît ni tétrose, ni aldéhyde glycolique qui viendraient d'une oxydation des $-\text{CHOH} - \text{CHOH}$; de même, l'aldéhyde glycolique $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHO}$ est oxydé plus vite que $-\text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ comme le montre l'étude de la dégradation du glycérol, et dans les cétooses l'attaque a lieu d'abord sur les liaisons du carbonyle avec les deux carbones voisins.

Signalons enfin que les glycols bitertiaires sont en général très peu ou très lentement oxydés et les acides α hydroxylés encore plus. L'acide oxalique ne serait pas attaqué.

L'attention fut attirée très rapidement sur un autre facteur qui peut influencer la vitesse (ou le taux) d'oxydation : *le facteur stérique*.

A première vue, les conclusions semblent assez discordantes. En général, les travaux les plus nombreux montrent que l'oxydation des composés cis hydroxylés est plus rapide que celle des isomères trans, mais certains auteurs aboutissent à des conclusions inverses. Ceci provient en grande partie de ce que les termes cis et trans, vicinaux, etc. n'ont pas toujours la même signification, soit que l'auteur considère simplement les formules développées du type FISHER, soit qu'il représente les cyclitols par exemple avec un cycle plan, soit qu'il tienne compte des conformations réelles.

De plus, les conditions de pH, de température, etc., sont assez variables pour qu'une disposition réelle des hydroxyles, même dans un glycol simple puisse être toujours affirmée. En effet, en milieu aqueux acide, l'oxygène d'un hydroxyle peut s'associer un proton, comme le signalent PRICE et ses collaborateurs, alors qu'en milieu neutre ou alcalin les deux hydroxyles portent des charges négatives ; il en résulte donc des changements de conformation suivant la nature du milieu.



Par ailleurs, une partie de ces conclusions a été établie en n'envisageant aucun mécanisme et concerne un résultat global de la réaction ; les autres au contraire admettent le mécanisme proposé par CRIEGEE avec formation rapide d'un complexe intermédiaire plus ou moins analogue à un diester cyclique et décomposition lente de celui-ci en produits de la réaction (Cf IIIème partie).

Or, c'est le phénomène lent qui impose la vitesse de la réaction et la disposition des atomes d'oxygène dans le complexe intermédiaire qui se décompose est fatalement imposée puisque, pour permettre les déplacements électroniques correspondants, il faut que le cycle soit plan ou presque plan. Or, cette disposition est la même quelle que soit la conformation de la molécule polyhydroxylée initiale, et cette dernière ne devrait donc pas influencer la vitesse observée.

Nous reviendrons sur cette question dans la discussion du mécanisme.

En fait, il apparaît que, toutes choses égales par ailleurs, une certaine disposition stérique des hydroxyles (dans le cas des α diols) est plus favorable que toute autre. Ceci est d'ailleurs évident a priori si l'on ne cherche pas à préciser davantage ; mais imposer une configuration au groupe diol $C(OH) - C(OH)$, c'est imposer également la conformation d'ensemble de la molécule. Il nous paraît donc difficile de tirer argument de cette disposition des hydroxyles pour établir un mécanisme.

Il faut d'ailleurs citer quelques phénomènes "anormaux" qui montrent combien il pourrait être dangereux de tirer a priori des conclusions quant aux vitesses et aux taux d'oxydation périodique à partir de conformations stériques supposées établies et connues dans les conditions de la réaction :

- les cyclohexitols qui se présenteraient dans les meilleures conformations pour l'oxydation périodique sont dégradés nettement moins vite que les hexitols ou même les heptitols acycliques, la cyclisation réduisant la vitesse d'attaque. Ceci est vraisemblablement lié à la déformabilité de la molécule plus grande pour une chaîne linéaire que pour un cycle à 6 maillons.

- les deux isomères optiques du l et d inositol s'oxydent avec des vitesses initiales différentes.

- du quercitol et du viburnitol qui possèdent l'un et l'autre une seule paire d'hydroxyles en cis, le premier est oxydé plus rapidement que le second.

D'autres exemples considérés comme anormaux pourraient être cités. Cette difficulté n'est d'ailleurs pas spéciale à l'oxydation périodique.

A propos de la réaction de CRIEGEE, très souvent rapprochée de la scission périodique au point de vue mécanisme aussi bien qu'exigences stériques, R. GRANGER, P. NAU, Mme J. NAU et C. FRANCOIS signalent un fait semblable :

"On ne comprend pas pourquoi le cyclopentane diol 1-2 trans ($\varphi = 120^\circ$) réagit 70 fois plus vite que son homologue cyclohexanique ($\varphi = 60^\circ$)". Ici, les conformations avaient été préalablement déterminées par spectrographie infrarouge. Les angles φ se rapportent à l'angle des valences $C \leftarrow OH$, vues en projection de NEWMAN, et la réactivité supposée liée à la disposition spatiale des deux hydroxyles, comme pour l'oxydation périodique ; ce fait paraît incompréhensible.

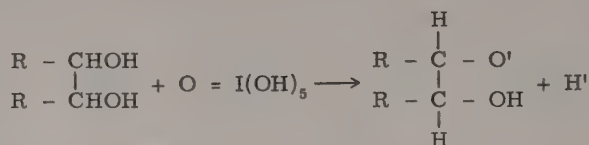
C'est pourquoi les auteurs concluent justement : "L'interprétation de ces résultats doit être faite avec prudence, car d'une part le mécanisme réactionnel est mal connu et par suite les constantes expérimentales (constantes de vitesse) ne sont pas significatives, et d'autre part certaines anomalies restent inexplicables". BUIST, BUNTON et MILES attirent aussi l'attention sur une généralisation inconsiderée de la règle qui voudrait que les isomères cis soient oxydés plus rapidement que les isomères trans correspondants. Ce n'est pas toujours le cas.

Ce sera aussi notre conclusion en ce qui concerne les influences stériques sur l'oxydation periodique et ses applications en analyse conformationnelle de molécules dont la structure n'est pas précisée par d'autres voies.

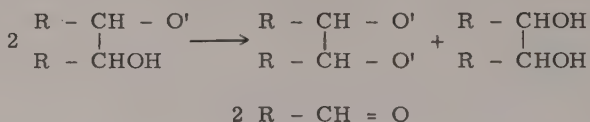
MÉCANISMES PROPOSÉS

Trois types de mécanisme au moins ont été proposés :

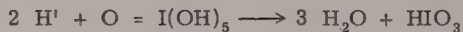
- Pour WATERS, l'oxydation periodique des α glycols serait une *réaction radicalaire typique* :



Le radical organique intermédiaire se transformerait ensuite en biradical qui évoluerait en composé carbonylé, tandis qu'une molécule de glycol serait régénérée.

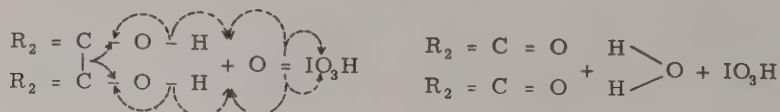


En même temps :



Cette hypothèse a été contredite par Hiroya TANABE qui, étudiant la réaction de l'acide periodique sur l'aniline, montra que celle-ci procédait bien par radicaux libres, et que ces derniers provoquaient effectivement la polymérisation du méthacrylate de méthyle qui est aussi une réaction radicalaire ; par contre, l'oxydation periodique des α glycols n'entraîne pas la formation de polyméthacrylate quelles que soient les conditions opératoires.

- Quelques années auparavant, DEWAR avait critiqué la conception de WATERS sur des bases théoriques et proposé un *mécanisme bimoléculaire, entre molécules neutres*, résumé dans le schéma suivant :



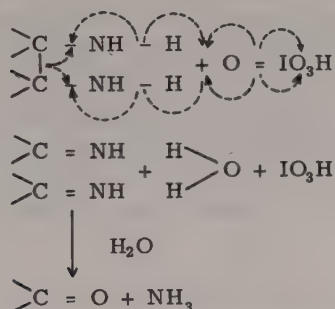
Il n'y aurait pas formation de radicaux libres à proprement parler, si bien que la réaction pourrait effectivement être exothermique.

A notre connaissance, cette théorie de DEWAR n'a pas été confrontée avec l'expérience par la suite. Présentée ainsi, elle a le défaut de négliger le caractère ion dipôle de la réaction ; dans son article, DEWAR conteste d'ailleurs ce caractère ionique de la réaction, sous prétexte que celle-ci a lieu encore dans des milieux de constante diélectrique variable.

Cette observation est peut-être valable pour la réaction de CRIEGEE, mais dans le cas nous concernant (oxydation periodique), la présence de l'eau est absolument nécessaire, et la diminution de la constante diélectrique du milieu, par addition de solvants organiques, s'accompagne toujours d'une diminution de la vitesse de réaction (Voir IIIème partie).

Nous pensons donc que, si un mécanisme tel que celui proposé par DEWAR est à retenir, c'est en faisant intervenir au moins les ions periodates, seuls ou simultanément à la molécule non dissociée. On pourrait interpréter ainsi, tout au moins qualitativement, l'influence du pH, ce que ne permet pas la théorie telle qu'elle a été proposée.

De plus, dans l'action sur un amino-alcool ou une diamine, ce mécanisme généralisé conduirait à des imines avec élimination d'eau, l'apparition d'ammoniac ne venant qu'ensuite par hydrolyse des imines, alors qu'il semble bien que le dégagement d'ammoniac soit immédiat.



- Le mécanisme le plus généralement admis et le plus largement étudié fait intervenir la formation d'un complexe intermédiaire, dont la structure serait celle, soit d'un monoester monoperiodique, soit d'un diester monoperiodique cyclique.

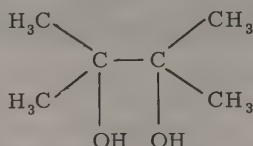
C'est, en fait, l'extension à la réaction periodique du mécanisme proposé pour la même scission oxydative par :

- le tétracétate de plomb.
- les iodo-acétates d'aryle.
- le bismuthate de sodium.

Ces complexes n'ont jamais été isolés, mais on admet leur existence pour expliquer des résultats de mesures cinétiques que nous examinerons d'abord. On a également avancé des arguments d'origine expérimentale plus immédiate, que nous discuterons ensuite.

A) ETUDES CINETIQUES -

a) PRICE et KROLL rapportent en 1938 la première étude cinétique dans le but d'élucider le mécanisme de cette scission oxydative dans le cas des α glycols. L'étude porte plus particulièrement sur le pinacol.



Ils ont étudié en particulier l'influence du pH sur la vitesse de réaction.

Le pinacol et les α glycols hautement substitués, qui réagissent plus facilement avec le tétracétate de plomb que les glycols moins substitués et que l'éthylène glycol, ne peuvent être classés dans cet ordre pour l'oxydation périodique qu'en milieu alcalin. L'analogie disparaît en milieu acide, car l'ordre des vitesses est alors inversé.

Pour le pinacol, la scission oxydative périodique suit une loi du deuxième ordre, à pH constant ; la constante de vitesse (constante du 2ème ordre), k , varie avec le pH, et la loi de variation observée peut être interprétée en admettant la simultanéité :

- d'une réaction insensible au pH (non catalysée par les acides ou les bases),

- et d'une réaction dépendant du pH, (catalysée par les acides ou les bases) entre le pinacol et l'ion periodate monovalent.

Ils ont remarqué que la réaction acide est directement proportionnelle à la concentration en ions H^+ , tandis que la réaction alcaline est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en ions hydroxyle OH^- . On peut donc écrire :

$$k = k_0 + k_1 (\text{H}^+) + k_2 (\text{OH}^-)^{1/2} \quad (1)$$

ou, en faisant intervenir les constantes de dissociation K_1 et K_2 de l'acide périodique en ions mono et divalents :

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_5\text{IO}_6 \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}_4\text{IO}_6^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}^+ + \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \\
 k = \frac{\{k_0 + k_1 (\text{H}^+) + R_2 (\text{OH}^-)^{1/2}\} K_1 (\text{H}^+)}{(\text{H}^+)^2 + K_1 (\text{H}^+) + K_1 K_2} \quad (2)
 \end{array}$$

La courbe expérimentale et celle calculée par l'équation (2) se superposent, sauf dans la région comprise entre $\text{pH} \approx 4,5$ et $\text{pH} \approx 7,5$ où l'on remarque un léger décalage.

PRICE et KROLL indiquent ensuite que l'inversion des vitesses d'oxydation relatives du pinacol et de l'éthylène glycol lorsqu'on passe des milieux acides aux milieux alcalins, peut être interprétée soit en se référant aux configurations des hydroxyles, soit en tenant compte de la basicité relative des deux glycols.

Quatre ans plus tard, PRICE poursuit cette étude avec KNELL ; les auteurs comparent cette fois le pinacol, l'éthylène glycol, et les cyclohexane diols 1-2 cis et trans.

La relation entre la constante de vitesse (du 2ème ordre) et le pH est compliquée pour le pinacol seulement ; pour les autres, en milieu alcalin, il y a proportionnalité, en gros, entre k et la concentration en ions H^+ , tandis qu'en milieu acide l'oxydation de l'éthylène glycol est indépendante du pH, celle des cyclohexane diols vraisemblablement aussi.

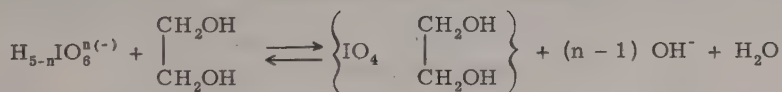
C'est à cette occasion que PRICE et KNELL, reprenant la suggestion de CRIEGEE relative à l'oxydation par le tétracétate de plomb, proposent comme mécanisme : la formation intermédiaire d'un monoester, puis d'un diester cyclique, entre les hydroxyles glycoliques et l'anion periodique. L'attaque se fait donc sur les atomes de carbone, avec inversion de l'asymétrie de ceux-ci, et tient compte de la basicité relative des glycols.

Nous signalons ces derniers points de la théorie de PRICE car les chercheurs ultérieurs paraissent n'en plus tenir compte bien qu'ils nous semblent essentiels. La réaction lente de l'oxydation periodique et déterminant donc la vitesse, serait celle de la formation de ces esters.

b) En 1945, HEIDT, GLADDING et PURVES discutent et généralisent les idées de CRIEGEE et de PRICE ; ils considèrent le produit intermédiaire comme un composé de coordination de l'oxydation avec le réducteur.

DUKE, dans le cadre de ses travaux sur la théorie de l'oxydation spécifique, reprend cette conception d'un intermédiaire coordonné ; il estime que la coordination entraîne un affaiblissement de l'énergie d'activation nécessaire à l'oxydation du glycol, de l'ordre de 30 à 40 Kcal/mole.

La diminution de la vitesse en milieu alcalin, observée par PRICE est expliquée par la difficulté plus grande que rencontre le glycol pour déplacer l'ion hydroxyle successivement de $H_4IO_6^-$ (0), de $H_3IO_6^{2-}$ (1) et de $H_2IO_6^{3-}$ (2) dans une réaction du type :

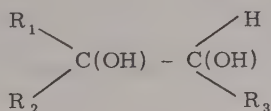


d'autant plus difficile que le milieu est plus alcalin.

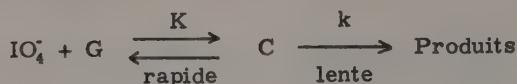
On peut cependant faire remarquer qu'une telle explication devrait donner à la courbe $k = f(H^+)$ l'allure de la courbe de neutralisation de l'acide periodique, et non la relation linéaire observée par PRICE.

c) En 1954, DUKE et BULGRIN, puis les années suivantes BULGRIN et divers de ses collaborateurs, entreprennent l'étude systématique de l'éthylène glycol et de ses homologues, plus ou moins méthylés sur les atomes de carbone glycoliques (du propylène glycol au pinacol), puis des cyclopentanes diols 1-2 méthylés ou non en 1 et 2.

- Les glycols du type :



avec $R = H$ ou CH_3 réagissent tous suivant le schéma :



Pour la formation du complexe intermédiaire C, les auteurs préfèrent choisir l'ion IO_4^- plutôt que $H_4IO_6^-$, car il est facile d'imaginer que l'ion IO_4^- tétraédrique peut donner aisément un composé de coordination C octaédrique, tandis qu'à partir de $H_4IO_6^-$ déjà octaédrique, cette représentation est plus difficile à concevoir.

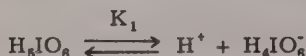
C'est donc la décomposition du complexe C qui impose l'ordre et la vitesse de réaction observés. La cinétique satisfait effectivement aux équations :

$$-\frac{d(\text{Per})_t}{dt} = k(C) = k'(\text{Per})_t$$

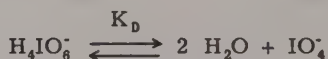
$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K(G)} \left[1 + \frac{1}{K_D} + \frac{a_{H^+} \gamma_{IO_4^-}}{K_1 K_D \gamma_{H_5IO_6^-}} \right]$$

où :

- k' = constante de vitesse observée par rapport à l'acide periodique total $(\text{Per})_t$.
- k = constante de vitesse de décomposition du composé intermédiaire C.
- a_{H^+} = activité des ions H^+ .
- $\gamma_{IO_4^-}$ = coefficients d'activité respectifs de l'ion IO_4^- et de la molécule non dissociée $H_5IO_6^-$.
- $\left. \begin{matrix} K \\ K_1 \\ K_D \end{matrix} \right\}$ = les constantes d'équilibre correspondant à la formation du composé intermédiaire de l'ion periodique, et à sa déshydratation.



et



(G) = concentration en glycol libre (non coordonné à l'ion periodique).

Pour des pH inférieurs à 7, le réactif periodique véritable est donc l'ion IO_4^- (ou $H_4IO_6^-$ si l'on peut concevoir sa coordination rapide avec une molécule de glycol).

- Pour le pinacol au contraire, il s'oxyde beaucoup plus lentement que les autres, et la réaction est soumise à une catalyse du 1er ordre par les ions H^+ ; aucune preuve de la formation d'un composé intermédiaire ne peut être déduite des données cinétiques ; la réaction est du 2ème ordre dans tout l'intervalle de concentration étudié, soit que le composé de coordination précédemment invoqué ne puisse se former, soit que, plutôt, sa vitesse de formation soit ici l'étape lente de l'ensemble de la réaction.

Dans une première étude (1957), les cyclopentane diols 1-2, cis et trans se comportaient comme les glycols aliphatiques du premier groupe, c'est-à-dire avec formation d'un composé intermédiaire.

Les auteurs signalent cependant qu'en solutions très diluées, ces glycols (du 1er groupe et les cyclopentane diols) ont d'autant plus tendance à suivre une réaction du second ordre que la solution est plus diluée. On peut expliquer ce fait en admettant que la constante d'équilibre pour la formation du composé intermédiaire devient alors très faible, ou plus vraisemblablement, que la vitesse de formation du composé intermédiaire est alors la plus lente, et déterminante ; on rejoindrait ainsi un mécanisme du pinacol.

L'étude des cyclopentane diols 1-2 fut reprise en 1958, en même temps que celle de leurs homologues méthylés et diméthylés en 1 et 2, pour fixer la nature de l'intermédiaire et déterminer l'influence des effets stériques sur la réaction.

Le diméthyl 1-2 cyclopentane diol 1-2 trans n'est pas oxydé en 3 jours à la température ambiante ; l'isomère cis et les autres cyclopentane diols moins substitués sont oxydés et qualitativement de la même façon, c'est-à-dire aux valeurs près des constantes de vitesse. Le mécanisme est le même que celui relatif au pinacol : l'oxydation résulte comme l'avait indiqué PRICE en 1938, de la simultanéité :

α) d'une réaction insensible aux ions H^+ (non catalysée par H^+), avec une cinétique du 2ème ordre par rapport à (IO_4^-) et (G) .

β) d'une réaction catalysée par les ions H^+ avec une cinétique du 1er ordre par rapport à (H^+) .

L'oxydation des glycols ne diffère donc que par les constantes de vitesse de ces deux réactions, et le même mécanisme peut être invoqué dans tous les cas. Ici, et par suite pour le pinacol également, il y aurait formation d'un composé intermédiaire comme pour les autres glycols, mais ce serait sa vitesse de formation qui imposerait la vitesse d'ensemble.

BULGRIN et DAHLGREN cherchent ensuite à justifier la nature cyclique du composé intermédiaire. Ils font d'abord appel au fait que la vitesse de formation de cet intermédiaire diminue lorsque les libertés de rotation autour de la liaison $-C-C-$ sont restreintes. Ils remarquent ensuite la non oxy-



dation du diméthyl 1-2 cyclopentane diol 1-2 trans, qui ne peut former ce cycle, et n'est donc pas oxydable.

De plus, l'isomère cis du précédent est clivé plus lentement que le monométhyl 1 cyclopentane diol 1-2 trans, car les deux groupes CH_3 en cis sont plus gênants pour la formation de l'intermédiaire cyclique qu'un groupe CH_3 dans un diol 1-2 trans. Ceci n'est valable que si l'on admet que dans le composé intermédiaire, la structure périodique est octaédrique.

Enfin, de telles structures cycliques ont été admises pour plusieurs complexes stables des glycols, notamment ceux formés avec l'acide borique et le molybdate d'ammonium. Nous reviendrons plus loin sur ces arguments.

Le même type d'intermédiaire serait valable, au rôle des ions H^+ près, pour les deux voies de réaction (catalysée et non catalysée par H^+).

d) Entre les deux publications de DUKE, un travail de TAYLOR et de ses collaborateurs remettait en question la possibilité d'une théorie générale pour le mécanisme de scission oxydative des glycols par l'acide périodique.

En effet, bien que la réaction de l'éthylène glycol avec l'acide periodique suive une loi cinétique du second ordre en solutions très diluées, la constante de vitesse diminue nettement lorsque la concentration de l'un ou de l'autre des réactifs augmente.

Trois mécanismes réactionnels peuvent expliquer quantitativement les données expérimentales : ce sont :

α) la formation d'un complexe inactif Q en équilibre avec l'ion periodate P et le glycol G, déviant donc une partie des réactifs.

β) la formation d'un complexe intermédiaire et actif Q' en équilibre avec l'ion periodate P et le glycol G (mécanisme proposé par DUKE).

γ) la simultanéité des mécanismes α et β .

Retenant cette dernière hypothèse, TAYLOR envisage :

- soit une attaque frontale de l'ion periodique sur les 2 OH.

- soit une attaque arrière sur les deux atomes de carbone, et l'on peut imaginer que l'une des voies correspond à la formation du complexe inactif, l'autre à la formation de l'intermédiaire actif.

L'auteur analyse ensuite les effets stériques sur l'oxydation periodique de diverses molécules et montre que la formation du composé intermédiaire actif doit se faire par attaque arrière des atomes de carbone glycoliques, et non par réaction frontale des hydroxyles.

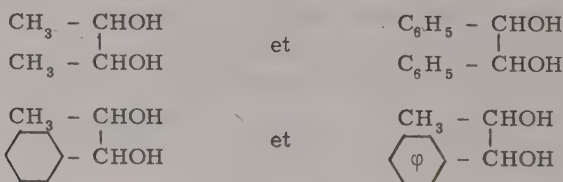
La théorie qui relie la plus ou moins grande facilité d'oxydation des glycols à la distance plus ou moins favorable des deux hydroxyles n'est donc pas satisfaisante. Ce serait plutôt la condition conduisant au complexe inactif.

Malheureusement, nous n'avons pu nous procurer la suite des travaux de TAYLOR, bien que nous ayons essayé de le joindre personnellement à deux reprises.

e) En Tchécoslovaquie, ZUMAN et ses collaborateurs ont étudié la scission periodique des glycols presque en même temps que les auteurs américains, mais par la méthode polarographique (donc en solutions très diluées). Ils confirment que, en opposition avec l'éthane diol, l'oxydation des glycols bi-secondaires suit une loi cinétique du second ordre ; la réaction est généralement catalysée par les acides et les bases comme déjà signalé pour le pinacol.

Quant aux épimères, dans tous les cas étudiés, le Thréo est oxydé plus vite que l'Erythro, la différence étant plus marquée pour la réaction catalysée par les acides que pour la réaction non catalysée. Cette différence permet l'analyse des mélanges d'épimères, et même si l'on dispose des deux isomères, de déterminer leurs configurations.

Cependant, les résultats montrent que la vitesse de réaction n'est pas une fonction simple de l'encombrement stérique des substituants. La comparaison des glycols :



montre un effet accélérateur surprenant mais net du radical phényl dans les séries thréo, non retrouvé dans les séries érythro. On peut penser à un effet polaire de C_6H_5 bien qu'il ne soit pas exalté en introduisant un groupe méthoxy en para sur le radical phényl.

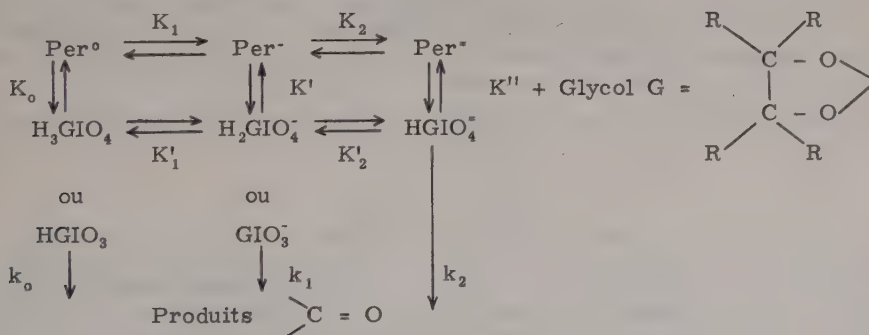
De même, dans les séries purement aliphatiques symétriques, la constante de vitesse diminue quand l'encombrement stérique augmente (du méthyl au propyl) pour les isomères thréo seulement ; elle est sensiblement constante pour les isomères érythro. Les auteurs font donc remarquer que "si l'étape déterminante de la vitesse était la formation d'un "ester cyclique" ou toute autre espèce géométriquement équivalente, ce serait la vitesse pour les isomères érythro qui devrait varier avec les changements dans R ou R', plutôt que la vitesse pour les isomères thréo".

Il faut signaler que ces variations de l'influence stérique des substituants ne sont pas du tout parallèles à ce que l'on observe dans l'oxydation par le tétracétate de plomb. L'analogie si souvent rapportée entre les deux modes de scission oxydative de la liaison COH - COH est donc assez limitée.

L'école tchécoslovaque a étudié également l'oxydation periodique des amino-alcools et des amino-thiols correspondant aux α glycols, mais nous n'avons pu nous procurer les publications s'y rapportant.

f) En Angleterre, *BUIST et BUNTON*, et *BUIST, BUNTON et MILES* ont cherché aussi à préciser le mécanisme de l'oxydation des α glycols par l'acide periodique, à peu près à la même époque. Cette accumulation de travaux internationaux souligne à la fois l'importance de la réaction de MALAPRADE-FLEURY, et la difficulté du problème.

Les auteurs anglais prennent en considération non seulement les équilibres de dissociation et de déshydratation entre les diverses formes du réactif periodique, mais aussi les équilibres entre les divers intermédiaires possibles. Au point de vue mécanisme, ils admettent que le complexe intermédiaire est un composé de coordination cyclique du glycol sur l'acide periodique donnant un acide plus fort que ce dernier. Les constantes d'équilibre (majuscules) et les constantes de vitesse (minuscules) sont indiquées pour chaque transformation du schéma envisagé.



Avec un aussi grand nombre de variables et de paramètres, l'étude mathématique est vite compliquée et les auteurs sont finalement conduits à émettre un certain nombre d'hypothèses et à admettre des approximations parfois discutables.

Bien qu'envisageant le complexe intermédiaire sous les trois formes, neutre, une et deux fois ionisée, ils arrivent très vite à la conclusion que seuls l'ion ou les ions monovalents (H_2GIO_4^- ou/et GIO_3^-) se décomposent en produits de la réaction, c'est-à-dire que k_0 et k_2 sont nuls.

Du point de vue stabilité des formes cycliques intermédiaires, ceci est un peu surprenant : en effet, si H_3GIO_4 (ou HGIO_3) neutre est stable (vis à vis de cette décomposition) et si une charge négative supplémentaire oriente ainsi la rupture, on s'attendrait à ce que l'anion divalent soit encore moins stable, puisque la deuxième charge joue dans le même sens que la première sur l'électronégativité de l'iode.

La démonstration n'est d'ailleurs pas très convaincante car les expériences choisies pour démontrer l'exactitude de l'hypothèse $k_2 = 0$ se déroulent entre $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 9$. Or, à $\text{pH} = 5$, n'existent en solution que les ions monoperiodiques et ce n'est qu'au-delà de pH environ 8 que les ions divalents deviennent en nombre prépondérant. Il nous aurait paru plus probant de se placer en milieu suffisamment alcalin pour que les ions monovalents puissent être négligés.

Faisant alors $k_1 = k_0 = 0$, l'équation (10) de l'article de BUNTON (BUIST et BUNTON, part. I, p. 1410) se réduit à :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2} \frac{a_{\text{H}^+} f_1''}{K'_2 f_1''}$$

c'est-à-dire une droite $\frac{1}{k} = f \left(\frac{f_1''}{f_1''} a_{\text{H}^+} \right)$ qui définit k_2 et K'_2 de la même façon que pour $\text{pH} < 5$ l'équation (11a) définit k_1 et K'_1 .

D'ailleurs ainsi, même si K'_2 est plus grand que K_2 tout en restant du même ordre (10^{-7} au lieu de 10^{-8} par exemple) d'après les résultats indiqués par BUIST et BUNTON (tableau 4, p. 1411), on calcule que, à $\text{pH} = 9,58$, k_2 ne diffère de k , constante de vitesse totale de décomposition des espèces intermédiaires, que de quelques millièmes, et d'autant moins que K'_2 sera plus grand.

Autrement dit, nous démontrerons ainsi que, dans ces conditions HGIO_4^- est la seule espèce intermédiaire à se décomposer, ce qui était précisément dans nos hypothèses puisqu'on avait écrit : $k_0 = k_1 = 0$. Ce n'est pas la démonstration d'une réalité expérimentale.

Pour les $\text{pH} < 5$, les résultats expérimentaux donnent dans l'équation (7) $K = K'$ pour $\text{pH} = 4,3$. On a alors l'équation (12a) :

$$K = \frac{K_1(K' - K)}{f_1'' \cdot a_{\text{H}^+}} + K' \frac{K_1}{K'_1}$$

c'est-à-dire qu'à $\text{pH} = 4,3$, $K_1 = K'_1$. Le complexe intermédiaire formé à partir de l'acide periodique non dissocié (H_3GIO_4) est donc un acide de même force que l'acide periodique, en tant que monoacide, car il n'y a pas de raison que la force de ces acides dépende du pH . On ne voit pas alors du point de vue structure, pourquoi il n'en serait pas de même des secondes fonctions acides ; effectivement, on déduit alors de (6), (7) :

$$K_2 = K'_2$$

Finalement, les auteurs concluent que les seules unités qui se décomposent sont les intermédiaires monoionisés, plus spécialement l'ion complexe déshydraté GIO_3^- . Mais il nous paraît hardi de suggérer que les espèces deux fois ionisées HGIO_4^- ne peuvent se décomposer parce qu'elles ne peuvent pas se déshydrater ; si nous devons admettre ce mécanisme par coordination, nous dirions plutôt que GIO_3^- se décompose plus facilement que les intermédiaires $\text{H}_n\text{GIO}_4^{(3-n)}$ parce que ceux-ci ont une structure octaédrique plus stable dans la série périodique que la structure pyramidale de GIO_3^- .

Bien que BUIST et BUNTON concluent la première partie de leur étude qu'il est vain de spéculer sur la nature de la scission C - C, nous pensons au contraire que le vrai problème est là.

Dans les articles suivants, les auteurs anglais étudient l'oxydation périodique des homologues méthylés de l'éthane diol, le pinacol exclu.

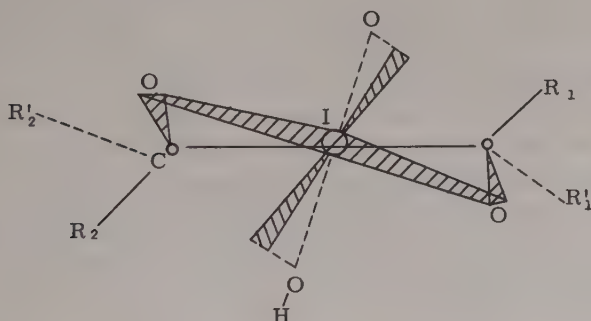
La substitution méthylée d'un α glycol a pour effet d'augmenter la constante de vitesse k de la décomposition de l'intermédiaire. Par contre, la stabilité de cet intermédiaire est doublement influencée :

- par l'effet inductif (polaire) des CH_3 qui augmente la stabilité,
- par les effets stériques, suivant la stéréochimie du glycol, qui peuvent diminuer cette stabilité.

Le mécanisme supposé est alors le suivant :

α) Formation d'un intermédiaire monochélaté (étape lente) l'un des hydroxyles attaquant l'iode.

β) Fermeture rapide du cycle intermédiaire qui ne serait pas plan, mais gauche pour éviter toute tension interne.

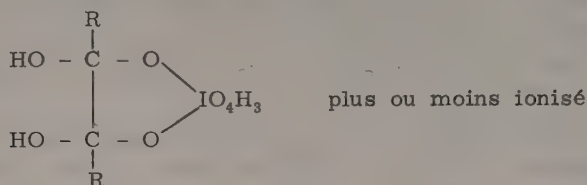


Les positions R_1 et R_2 sont suffisamment voisines des atomes d'oxygène périodiques pour qu'il y ait influence stérique le cas échéant ($\text{R} \neq \text{H}$) et abaissent de la stabilité alors que les mêmes substituants R'_1 et R'_2 n'auraient que peu d'effets stériques. La décomposition de cet intermédiaire en produits carbonylés et acide (ou ion) iodique serait insensible au pH et à la force ionique, et, se faisant par réarrangement électronique interne, nécessiterait d'abord que le cycle gauche devienne plan.

Le mécanisme général envisagé par DUKE a donc été précisé peu à peu au cours de ces diverses études.

g) En 1960, *WASNUTH* a généralisé la théorie de *BUIST* et *BUNTON* aux α dicétones. Les vitesses de réaction sont du premier ordre par rapport à la dicétone, du premier ordre par rapport au periodate total.

Les constantes de vitesse du 2ème ordre (par rapport à la cétone et au periodate) augmentent avec le pH, et les complexes intermédiaires invoqués auraient des structures du type :



B) ARGUMENTS EXPERIMENTAUX AUTRES QUE CINETIQUES -

Si les études cinétiques rapportées précédemment démontrent souvent la nécessité d'imaginer au moins un composé, ou plus exactement un stade intermédiaire dans la suite de réactions qui conduisent à la rupture de la liaison C-C des α glycols ou des α dicétones, elles n'apportent en elles-mêmes aucun argument décisif permettant de fixer la structure de ces intermédiaires.

Des développements mathématiques semblables pourraient être faits en imaginant d'autres composés ou complexes intermédiaires que les esters cycliques ou les composés de coordination invoqués. Et il est bien connu que plus on introduit de paramètres dans une théorie mathématique, plus on a de chances que celle-ci décrive correctement les résultats expérimentaux sans que pour cela ces paramètres aient obligatoirement une signification physique.

a) Variation du pH au cours de l'oxydation periodique.

Dès 1934, *MALAPRADE* observe une augmentation d'acidité quand il mélange rapidement des solutions de glycol et de periodate bipotassique.

BUIST et *BUNTON*, dans les articles déjà mentionnée (partie I), donnent des valeurs précises lorsqu'un excès de glycol est ajouté à une solution d'acide periodique de pH = 2,36 et 5,11 au départ. Dans le 1er cas, on observe une chute du pH d'abord rapide, puis lente mais régulière ; dans le second cas, le pH passe par un minimum.

Solution aqueuse 0° - Glycol 0,05 M - Periodate 0,01 M										
a) Temps (secondes)	0	20	80	200	420	800	1 080	1 260		
pH	2,36	2,23	2,17	2,15	2,13	2,11	2,11	2,11		
b) Temps (secondes)	0	30	125	215	320	550	840	1 150	1 380	1 680
pH	5,11	4,55	4,62	4,72	4,83	5,10	5,40	5,62	5,70	5,75

Ils en donnent l'interprétation suivante : formation d'un intermédiaire acide plus fort que l'acide periodique. Celui-ci se décompose à $\text{pH} \approx 2$ en donnant

de l'acide iodique, également plus fort que l'acide periodique. A $\text{pH} \approx 5$, l'augmentation finale du pH serait due au remplacement d'ions porteurs de deux charges négatives par des ions iodates monovalents.

Comme dans ces conditions l'étude *cinétique* montre que 95 % de l'acide periodique est combiné, ces ions bivalents doivent dériver du complexe intermédiaire et non de l'acide periodique.

L'interprétation est donc basée uniquement sur la théorie cinétique et sur l'hypothèse que : les intermédiaires dont la structure est admise sont des acides plus forts que l'acide periodique.

Or, nous avons vu plus haut que les approximations faites conduiraient aussi bien à une force identique de ces acides. De plus, il faudrait démontrer pourquoi ces acides complexes sont plus forts que l'acide periodique ; en fait, rien n'est moins sûr étant donné que les anions complexes sont plus volumineux et ont en général une structure octaédrique ; on serait ainsi conduit à poser que IO_6H_5 est un acide plus fort que IO_4H contrairement à ce que pense CROUTHAMELS.

On peut expliquer les variations d'acidité en admettant que l'acide periodique se dissocie en deux anions monovalents : H_4IO_6^- et IO_4^- (ce qui est reconnu), et que les réactivités des deux anions sont différentes - ce qui peut paraître vraisemblable même dans le cas de la formation de complexes de coordination avec le glycol.

IO_4^- tétraédrique doit passer en effet plus facilement à l'état de complexe octaédrique que H_4IO_6^- déjà octaédrique lui-même. Ces variations de pH au cours de la réaction ne peuvent donc pas, pour l'instant au moins, être utilisées comme preuves d'une structure du (ou des) complexe intermédiaire. Ce sont par contre des présomptions en faveur de l'intervention des ions H^+ (et) ou OH^- au cours de la réaction.

b) Dissimulation de l'acide periodique au cours de la réaction.

Divers auteurs ont signalé qu'au cours des études cinétiques, on pouvait remarquer :

- soit une période d'induction au début de la réaction,
- soit une régénération apparente de l'acide periodique.

Ils ont attribué ces phénomènes à la construction lente de l'intermédiaire dans le 1er cas (BUIST, BUNTON et MILES, partie II), à une dissimulation de l'acide periodique dans un composé transitoire pour le second cas (FLEURY, COURTOIS et BIEDER - FLEURY et FATOME - HUGHES et NEVELL).

Bien qu'on n'en puisse rien conclure du point de vue structural, ces deux phénomènes semblent effectivement montrer l'existence d'un stade intermédiaire et seraient en faveur de la théorie de TAYLOR (complexes actifs et inactifs).

c) Analogie avec les autres réactions de scission oxydative des glycols.

C'est là un problème qui a été souvent traité (CRIEGEE, FLEURY et COURTOIS, LEVESLEY, WATERS et WRIGHT, etc.). En fait, nous avons indiqué déjà que les différences ne manquent pas et que les conditions de réactions sont trop éloignées pour être sûrs que les mécanismes soient les mêmes.

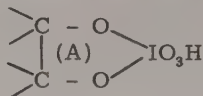
Nous insisterons un peu plus sur une différence fondamentale entre la réaction de CRIEGEE et celle de MALAPRADE-FLEURY. L'acide borique qui complexe les α glycols cis, ralentit en effet l'oxydation par le tétracétate de plomb en milieu acétique (Cf CRIEGEE).

FLEURY, COURTOIS et BIEDER n'ont pas observé d'influence de l'acide borique sur l'oxydation periodique à pH = 6,5 ; ils ont souligné plus de similitudes que de similitudes entre les actions de l'acide borique et de l'acide periodique sur les polyols.

Enfin, au cours de recherches inédites, BIEDER n'a pas observé de compétition entre l'acide borique et l'acide periodique pour se fixer sur les oses ou polyols, les vitesses n'étant pas ralenties.

Cependant, dans un travail antérieur, tout à fait au début de nos recherches, nous avons montré que, s'il y avait compétition, c'était dans les premiers stades de la réaction, mais le phénomène se traduit par des différences analytiques à peine supérieures aux erreurs expérimentales, et nous ne considérons pas ces résultats comme une démonstration positive.

Il faut d'ailleurs signaler, comme l'ont fait BUIST et ses collaborateurs, que le problème est délicat. Si le complexe intermédiaire a la structure gauche qu'ils imaginent, il n'y a plus parallélisme avec les cycles plans des complexes boratés ; ce n'est que pour un intermédiaire à iode pentacoordiné du type (A), donc avec les espèces déshydratées, que l'analogie avec les composés boratés peut être retenue à la rigueur.

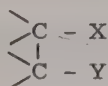


d) Arguments stéréochimiques.

Ils sont reliés aux considérations précédentes. Nous avons vu que la théorie d'une configuration favorable des hydroxyles était insuffisante pour expliquer tous les ordres de réactivité observés.

Il est d'ailleurs difficile de tirer des conclusions structurales de considérations uniquement stéréochimiques pour le composé intermédiaire. En effet, les énergies d'activation et les entropies d'activation pour la formation de cet intermédiaire, calculées pour les schémas réactionnels et par les théories cinétiques précédemment exposés, sont nettement plus élevées que celles correspondant aux déformations des molécules oxydées - pour l'oxydation d'un cyclohexane diol par exemple, il serait logique alors d'envisager la formation du composé intermédiaire, non seulement à partir des formes chaises classiquement prépondérantes, mais aussi à partir de toutes les autres formes, croisées ou bateaux, qui deviennent aussi statistiquement probables dans l'état activé.

En conclusion de cette première partie, nous voyons que tout groupement



avec $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}$

$\text{Y} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}$

et X et Y identiques ou différents,

peut a priori être scindé en deux composés $\diagup \text{C} = \text{O}$, par oxydation periodique.

Les cinétiques de ces réactions sont en général bien connues. Les auteurs, pour la plupart, admettent que le réactif principal est l'ion periodique monovalent ou les ions periodiques divalents (et même trivalents en milieu très alcalin). Le mécanisme initial fait sans doute intervenir un ou plusieurs composés intermédiaires dont la stabilité dépend des conditions du milieu, de la géométrie et de la polarité de la molécule oxydable. Mais la nature de ces intermédiaires est incertaine. La réaction est ralentie par addition à l'eau de solvants organiques. Elle est également sensible à la force ionique et à la nature des ions présents.

C'est donc une oxydation qui a tous les caractères d'une réduction ion-dipôle.

DEUXIÈME PARTIE

LE RÉACTIF PÉRIODIQUE

INTRODUCTION

RECHERCHES PERSONNELLES

I - SOLUTIONS DILUÉES

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION

A) Solutions aqueuses

B) Solutions hydro-alcooliques

II - SOLUTIONS CONCENTRÉES AQUEUSES

III - CONCLUSION

INTRODUCTION

En 1950, le Professeur COURTOIS posait la question :

"L'acide periodique réagit-il sous forme d'acide métaperiodique IO_4H , ou celle des acides paraperiodique IO_6H_5 ou dimesoperiodique $\text{I}_2\text{O}_9\text{H}_4$?", et nous avons vu que les divers savants qui ont étudié la cinétique de l'oxydation periodique ont également envisagé l'intervention possible de l'acide non dissocié et des ions susceptibles d'être rencontrés. Le rôle principal, sinon exclusif, est en général attribué, soit aux ions monovalents H_4IO_6^- et (ou) IO_4^- , soit aux ions monovalents du type GIO_3^- ou H_2GIO_4^- .

En fait, la composition réelle du réactif periodique et ses variations en fonction du pH et de la force ionique sont un problème qui a donné lieu à presque autant de discussions que la cinétique de l'oxydation periodique. Il est d'ailleurs difficile de proposer un mécanisme pour cette réaction sans tenir compte de la nature du réactif periodique d'abord.

- PASCAL lui-même, pour une bibliographie arrêtée le 1er juillet 1956, termine au conditionnel son article sur les solutions d'acide periodique :

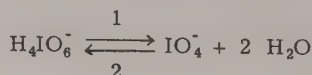
"les forces des diverses acidités de l'acide IO_6H_5 seraient définies par les valeurs :

$$\begin{aligned} K_1 &= 2,5 \cdot 10^{-2} & K_2 &= 10^{-6} \\ K_3 &= 3,2 \cdot 10^{-13} & K_4 \text{ et } K_5 &< 10^{-15} \end{aligned}$$

qui paraissent les plus sûres".

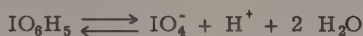
- On pouvait admettre, à la suite principalement des travaux de SIEBERT, de SOUCHAY, de CROUTHAMEL, que IO_4^- est le constituant principal des solutions neutres ou légèrement acides ($\text{pH} > 2$ environ).

- Cependant, CROUTHAMEL avait dû supposer un équilibre entre les ions IO_4^- et H_4IO_6^- , fonction de la température, pour interpréter les variations de spectres UV en fonction de la température :



une élévation de température déplaçant l'équilibre dans le sens (1).

- SIEBERT, à partir des spectres Raman et IR de solutions periodiques concentrées, concluait à l'équilibre :



avec une constante $K = 2,3.10^{-2}$.

- En 1959-1960, SYMONS et ses collaborateurs remettaient en question les travaux de CROUTHAMEL et concluait finalement que, d'une part le periodate hydraté monosodique devait être NaH_4IO_6 , H_2O et non NaIO_4 , $3 \text{H}_2\text{O}$, et, d'autre part que, dans la solution saturée, le constituant principal n'est pas IO_4^- , mais doit être H_4IO_6^- ou peut-être H_2IO_5^- .

Leur étude portait sur les spectres IR de produits fraîchement préparés, car ils avaient remarqué que les spectres variaient légèrement en fonction du temps qui sépare les préparations et les mesures. Cette remarque est sans doute importante car elle permet d'envisager, soit la coexistence d'au moins deux ions dont la mise en équilibre demande un certain temps, soit la transformation complète de l'ion initial en un autre ion. Nous avons observé et rapportons plus loin un phénomène semblable en zone plus alcaline, la transformation étant très lente.

- La difficulté de l'étude des solutions periodiques, du fait de ces évolutions lentes entre méta, méso et paraperiodates, est également soulignée dans les dernières publications de SIEBERT sur la structure et les spectres IR de l'acide periodique et des periodates alcalins. Bien que les meso-periodates soient instables à l'état solide et se transforment peu à peu en paraperiodates, l'auteur conclut que dans les solutions faiblement alcalines, par contre, il y a probablement des ions HIO_5^- (mésoperiodiques) en majorité.

En admettant que ces conclusions sont également valables pour des solutions diluées, le réactif periodique serait donc constitué, en fonction de son acidité, de la façon suivante :

	SIEBERT	SYMONS
En milieu acide ou neutre	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_5\text{IO}_6 \text{ non dissocié} \\ \text{H}_4\text{IO}_6^- \text{ traces} \\ \text{H}_2\text{IO}_5^- \text{ traces} \\ \text{IO}_4^- \text{ majoritaires} \end{array} \right.$	majoritaires traces
En milieu peu alcalin	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HIO}_5^- \text{ majoritaires} \\ \text{H}_3\text{IO}_6^- \text{ traces} \end{array} \right.$	
En milieu d'alcali- nité croissante	$\left\{ \text{IO}_5^{---} \text{ et } \text{H}_2\text{IO}_6^{---} \right.$	

On remarquera cependant que ces études ont porté sur des solides ou sur des solutions concentrées, alors que le réactif periodique est toujours une solution diluée. Cette dilution devrait favoriser la présence des ions paraperiodiques hydratés aux dépens des ions méso et surtout métaperiodiques.

Les déplacements d'équilibre en sens inverse doivent se manifester par contre lorsqu'on diminue l'activité de l'eau, en particulier lorsqu'on ajoute au milieu un solvant organique.

RECHERCHES PERSONNELLES

I - SOLUTIONS DILUEES

- Nous avons tracé les *courbes de neutralisation* de l'acide periodique IO_5H_5 , à diverses températures, à des concentrations initiales variables depuis 10^{-2} M jusqu'à 10^{-4} M, en solutions aqueuses et hydroalcooliques de titre variant de 0 à 96°.

Les solutions alcalines étaient 100 fois plus concentrées que les solutions acides et préparées avec le même solvant de façon à pouvoir rapporter les résultats aux conditions de la solution initiale avec le minimum d'erreur (variation de volume et de nature du solvant au cours du titrage).

La précision du tracé des courbes dépend beaucoup plus de celle des lectures des volumes de solution alcaline ajoutés que de la sensibilité du pH mètre (0,01 unité pH) ; si l'on peut compter sur une reproductibilité des résultats atteignant 0,05 unité pH lorsque le pH est inférieur à 5, ou supérieur à 7,5 environ (ceci dans l'eau), entre ces deux valeurs, les écarts entre deux mesures distinctes peuvent atteindre 0,10 à 0,15 unité pH.

- Nous avons simultanément déterminé pour diverses valeurs du pH les *spectres d'absorption ultraviolette* de solutions aqueuses et hydroalcooliques :

- à concentrations variables de 10^{-5} M à $2 \cdot 10^{-3}$ M, pour vérifier si la loi de BEER était effectivement suivie à pH constant,

- pour plusieurs températures.

La gamme de densité optique de notre spectrophotomètre s'étale de 0 à 2 avec un décaleur pour la densité 1 ; nous disposons de cuves de 1 mm, 5 mm, 10 mm et 50 mm. Les mesures se sont révélées reproductibles à 0,01 près. Le maximum de variation de densité optique avec la température, observé dans des expériences préalables, a été de 0,025 par degré ; il aurait donc fallu contrôler la température avec une précision supérieure au 1/2 degré. Malheureusement, nous ne pouvions monter une cuve à thermostat sur le spectrophotomètre, et nous avons dû nous contenter de placer au préalable les cuves dans un thermostat indépendant et de mesurer leur température aussitôt après la détermination de la densité optique à la longueur d'onde choisie, alors qu'elles étaient encore en place dans le spectrophotomètre.

- Nous avons été ainsi limités à une température supérieure de 64°C au-delà de laquelle les erreurs de mesure devenaient trop importantes et incontrôlables.

- Du côté des basses températures, nous n'avons pas pu descendre au-dessous de 17-18°C par suite des condensations de buée sur les glaces. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons envisagé d'employer des cuves à double paroi, mais nous n'avons pas pu en obtenir aux cotes voulues.

La variation de volume des solutions aqueuses entre 18° et 64° est de 1,90 % ; les densités optiques correspondantes étant de l'ordre de 0,5 à 1, à 0,01 près, les corrections nécessaires ont été effectuées pour ramener tous les résultats à 22°C ; on voit qu'elles n'ont jamais dépassé 0,02. Pour les solutions hydroalcooliques, les variations sont un peu plus grandes, d'autant plus que le mélange est plus riche en alcool, mais les corrections de densité n'ont pas eu à dépasser 0,05. Les dimensions de la cuve étant pratiquement

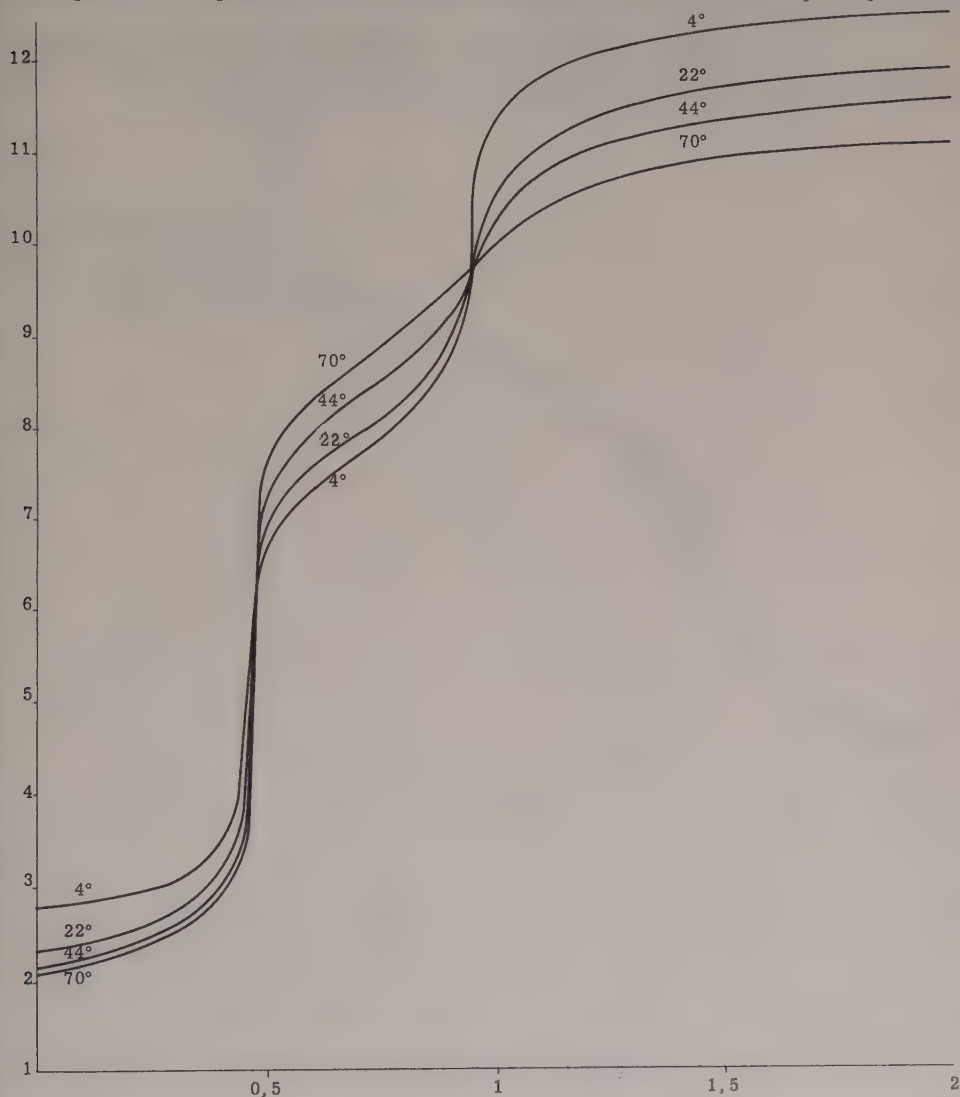


Figure 1 - Neutralisation de IO_6H_5 (10^{-2} M) par NaOH N/1 en solution aqueuse à diverses températures.

constantes, la correction à faire intervenir concerne uniquement la définition de la concentration.

$$D = \epsilon . c . l = \epsilon \frac{m}{V} l \quad \text{d'où :} \quad \frac{\Delta_D}{D} = - \frac{\Delta_V}{V}$$

Les mesures de densité optique ont été effectuées en différentiel, en introduisant à la même température dans la cuve de référence le solvant utilisé dans la solution étudiée. Nous avons autant que possible employé de la soude non carbonatée pour ajuster les pH, car les carbonates absorbent dans l'ultraviolet ; de plus, nous avons veillé à utiliser le même lot de réactifs pour une même série de mesures.

Enfin, les résultats expérimentaux, spectrophotométriques et potentiométriques, ont été rassemblés sur les mêmes diagrammes pour faciliter l'interprétation. Ils sont représentés par les figures suivantes :

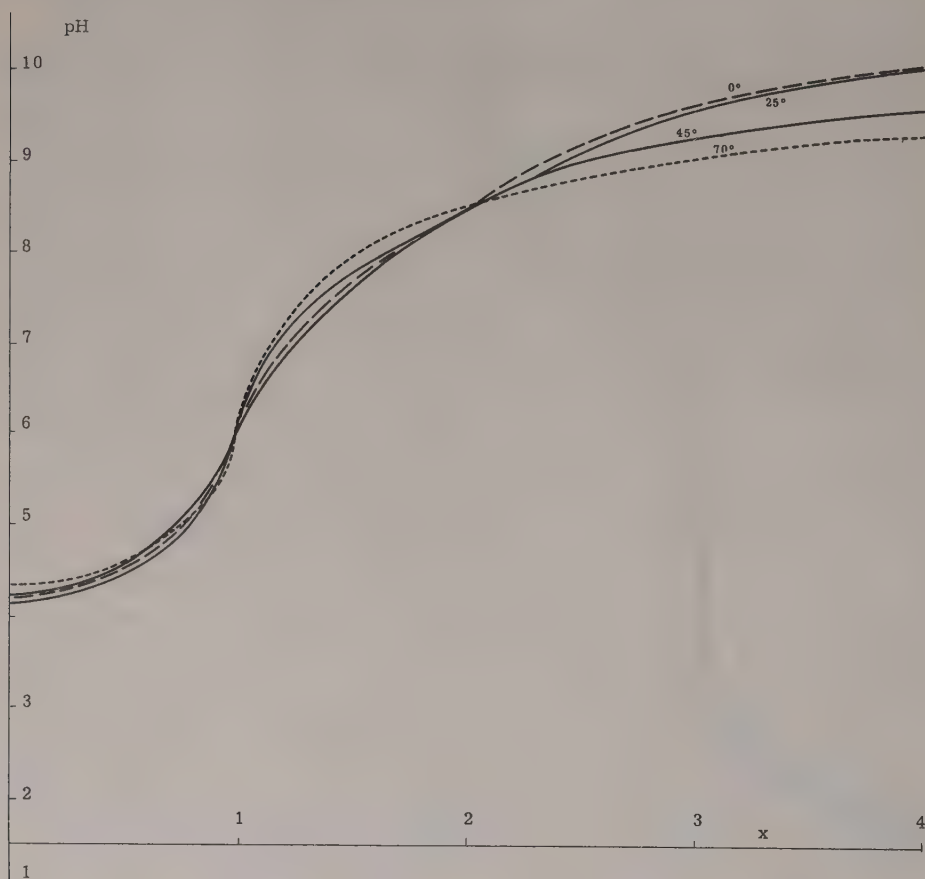


Figure 2 - d° pour IO_6H_5 (10^{-4} M) par NaOH (10^{-2} N).

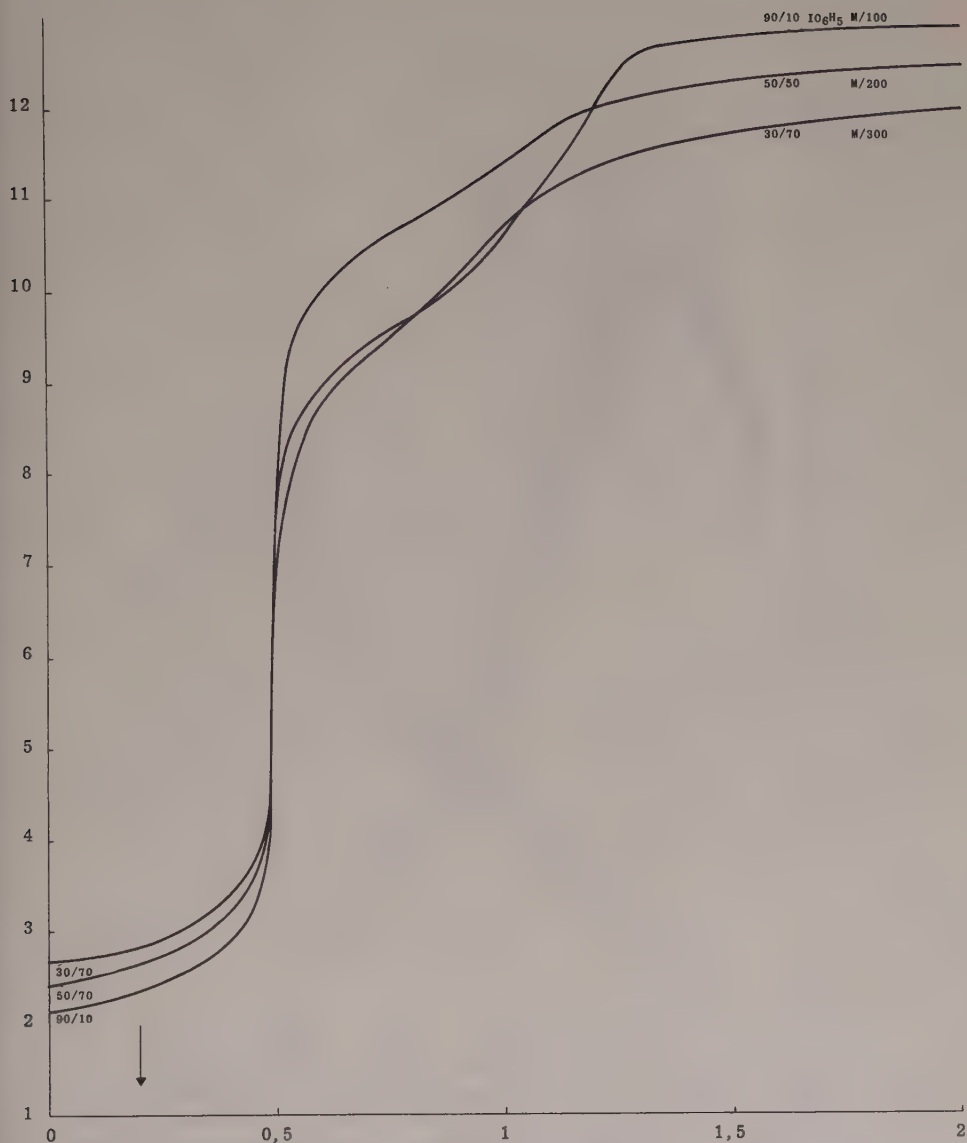


Figure 3 - Neutralisation de IO_6H_5 par NaOH en solutions hydroalcooliques.

- IO_6H_5 M/300 par NaOH N/3 dans un mélange alcool à 96° (30 volumes) + eau (70 volumes) à 24°C.

- IO_6H_5 M/200 par NaOH N/2 dans un mélange alcool à 96° et eau à volumes égaux, à 24°C.

- IO_6H_5 M/100 par NaOH N/1 dans un mélange alcool à 96° (90 volumes) et eau (10 volumes), à 24°C.

Les solutions acides et alcalines sont dans le même solvant.

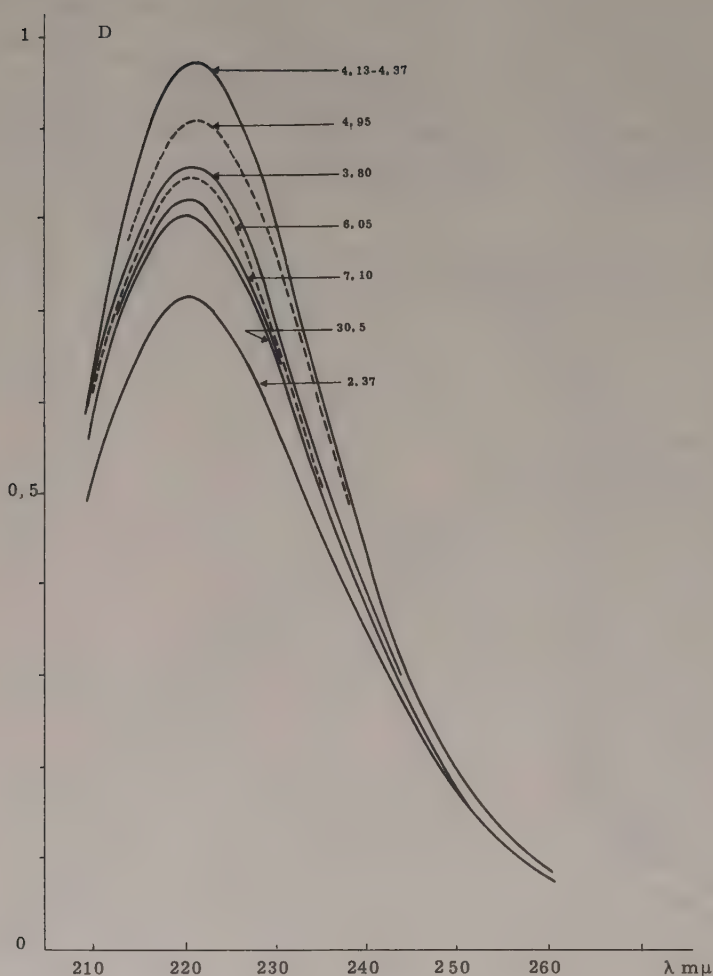


Figure 4 - Spectres d'absorption à 22° de solutions aqueuses d'acide periodique 10^{-4} M en présence de quantités variables de soude ou d'acide perchlorique ($\text{pH} \leq 7$). L'acide perchlorique a été ajouté pour abaisser le pH en-dessous de 4, valeur à peine atteinte par IO_6H_5 seul dans l'eau distillée à la concentration de 10^{-4} M. L'ion perchlorique n'interfère pas sur les mesures spectrophotométriques.

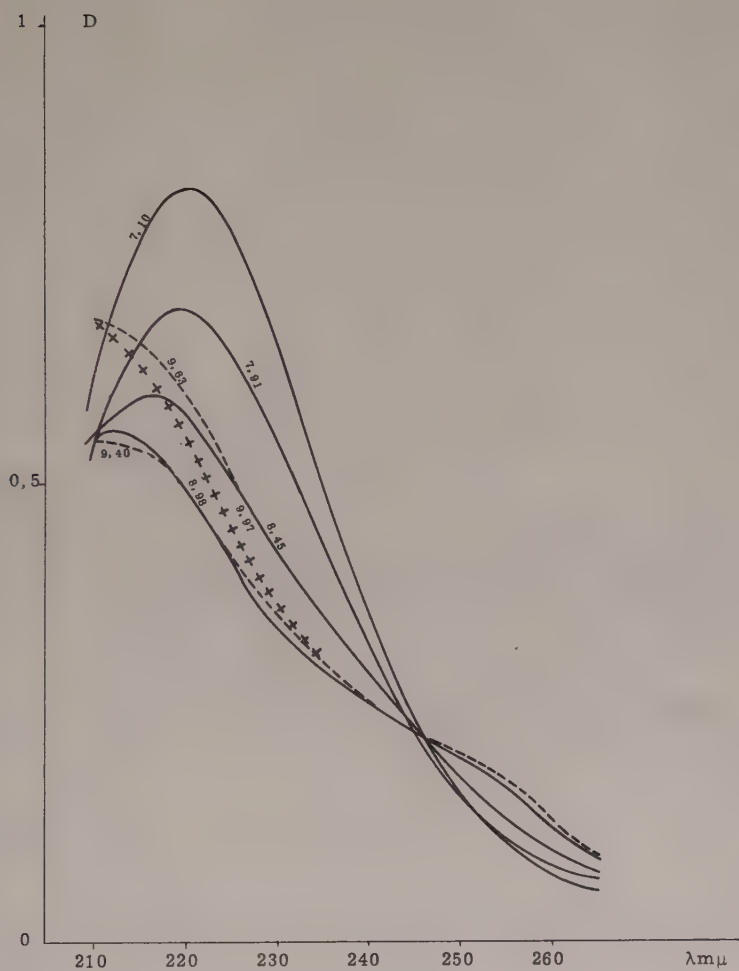


Figure 4 bis - d° en milieu alcalin ($pH > 7$).

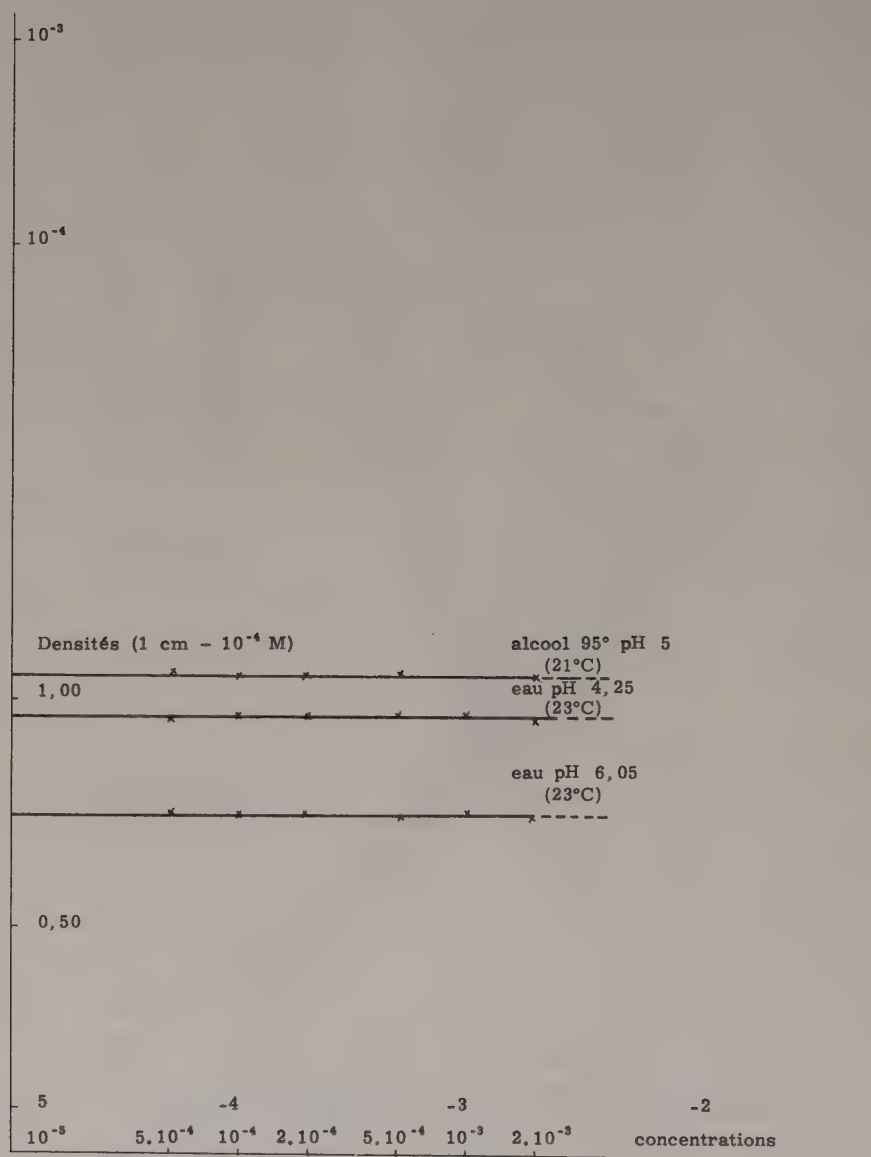


Figure 5 - Montre que les solutions periodiques suivent la loi de BEER pour la longueur d'onde du maximum d'absorption 222 mμ (densités optiques ramenées à la concentration 10^{-4} M et à une épaisseur de cuve de 10 mm), à pH constant.

Figures suivantes : courbes de neutralisation de IO_6H_5 , 10^{-4} M par NaOH 10^{-2} N - longueur d'onde et densité optique au maximum d'absorption en fonction de la soude ajoutée - température 22°C.

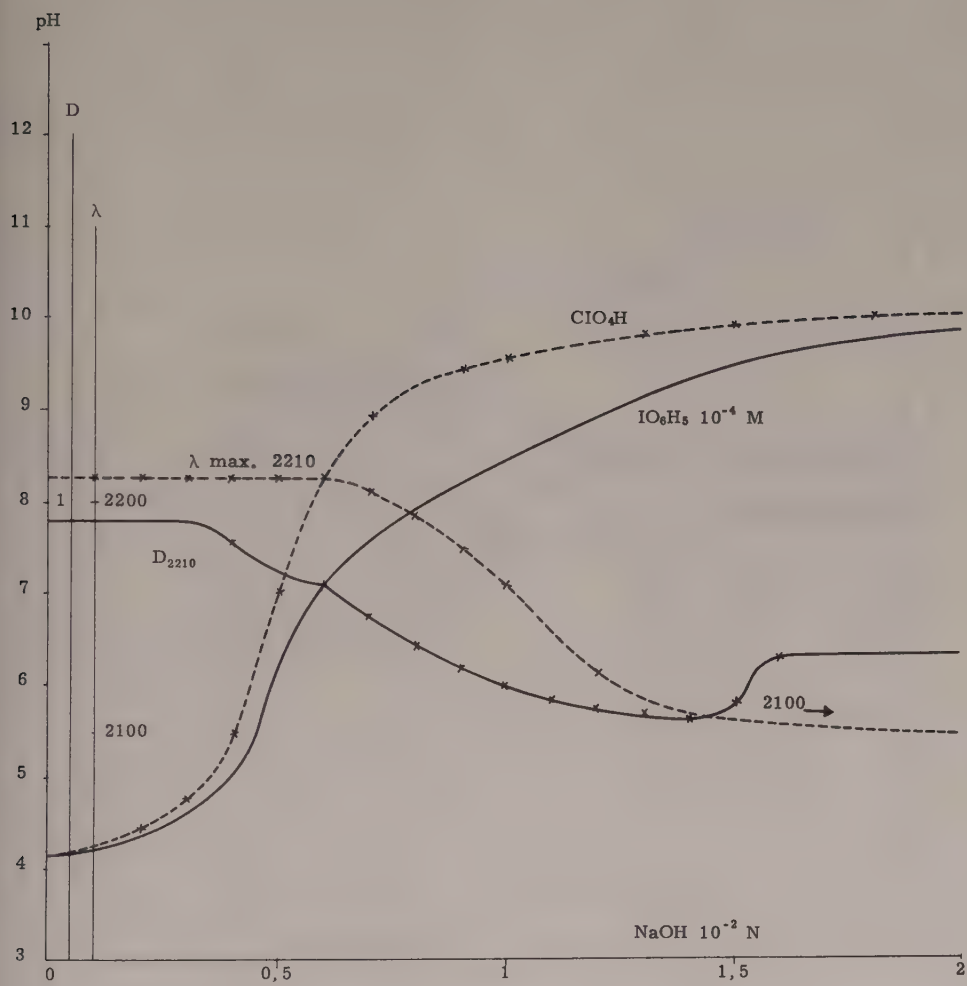


Figure 6
- solution aqueuse.

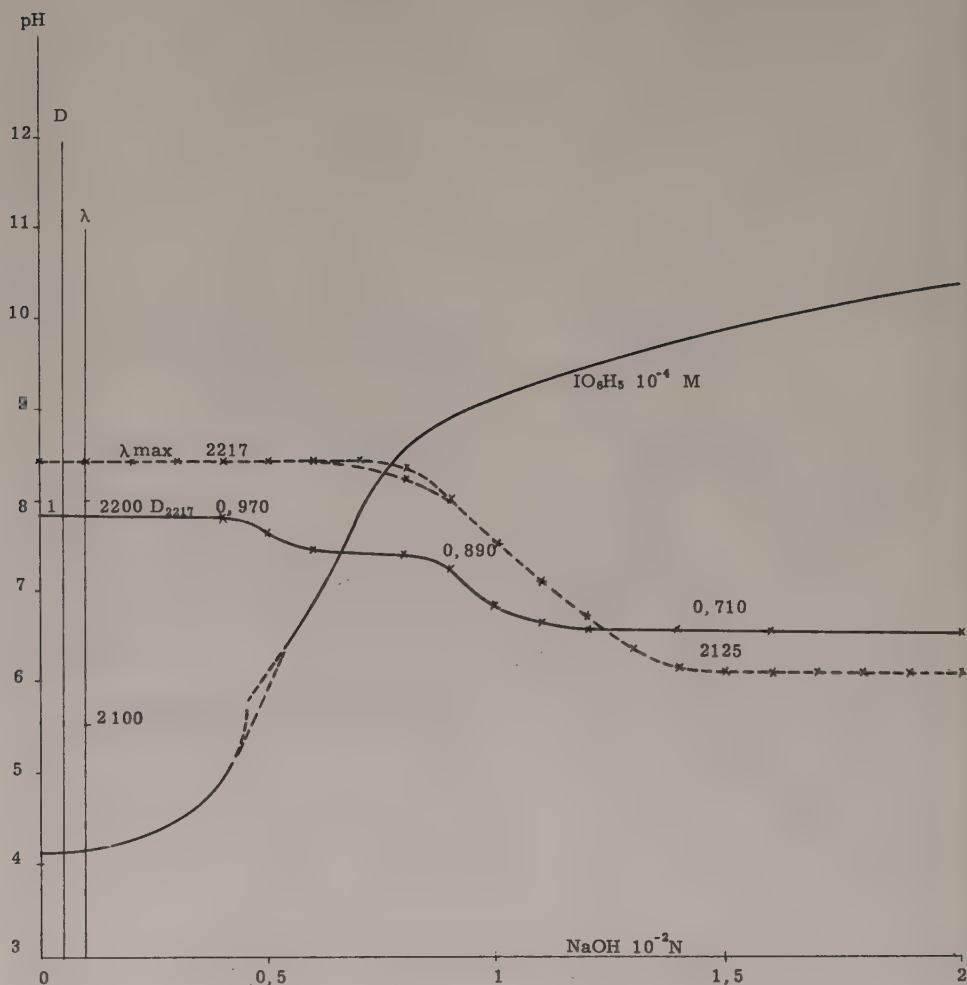


Figure 7

- solution hydroalcoolique (20 ml d'alcool à 96° + 80 ml d'eau). Les mesures de pH entre 5,5 et 6,5 sont peu reproductibles ; les écarts extrêmes sont représentés par un tracé discontinu.

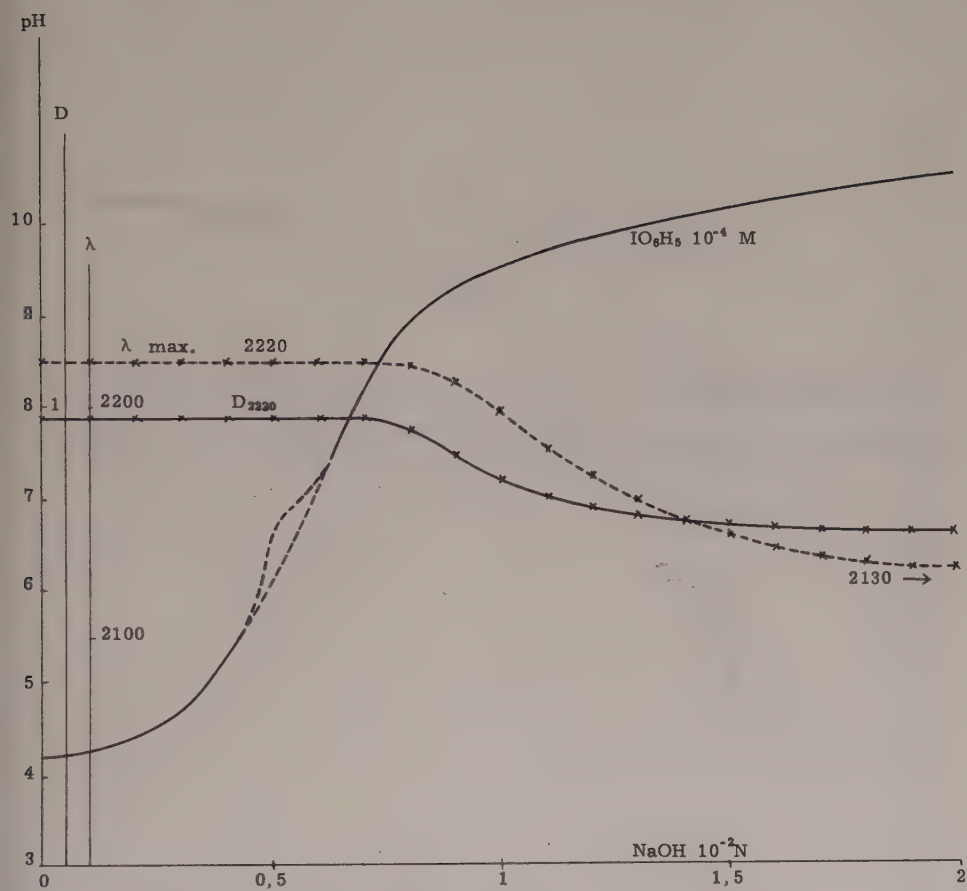


Figure 8

- solution hydroalcoolique (30 ml d'alcool à 96° + 70 ml d'eau).

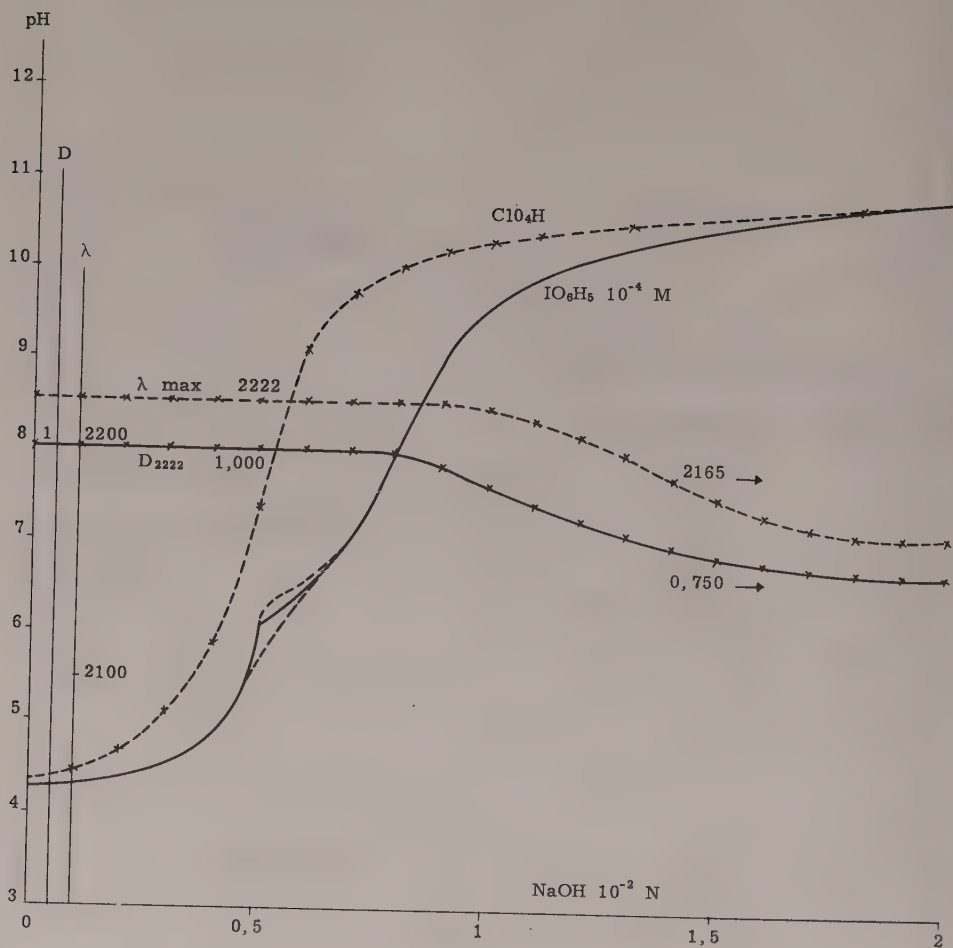


Figure 9

- d° (40 ml d'alcool à 96° + 60 ml d'eau).

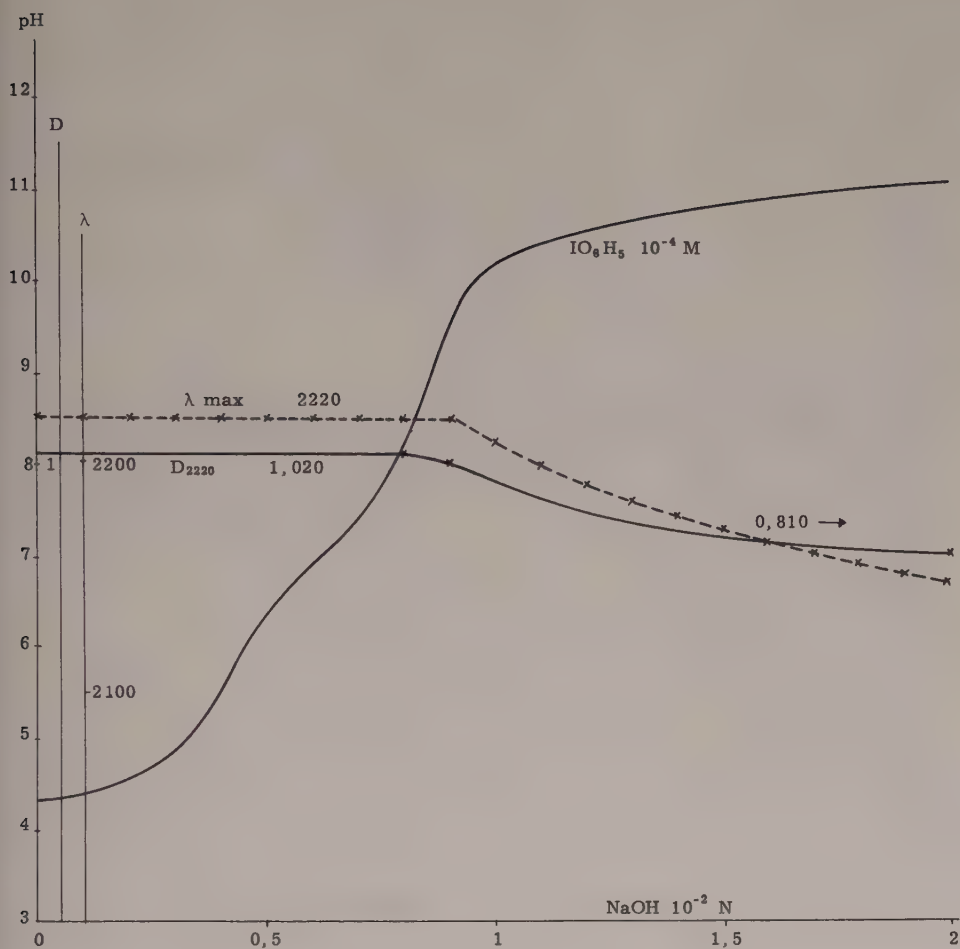


Figure 10

- d° (50 ml d'alcool à 96° + 50 ml d'eau).

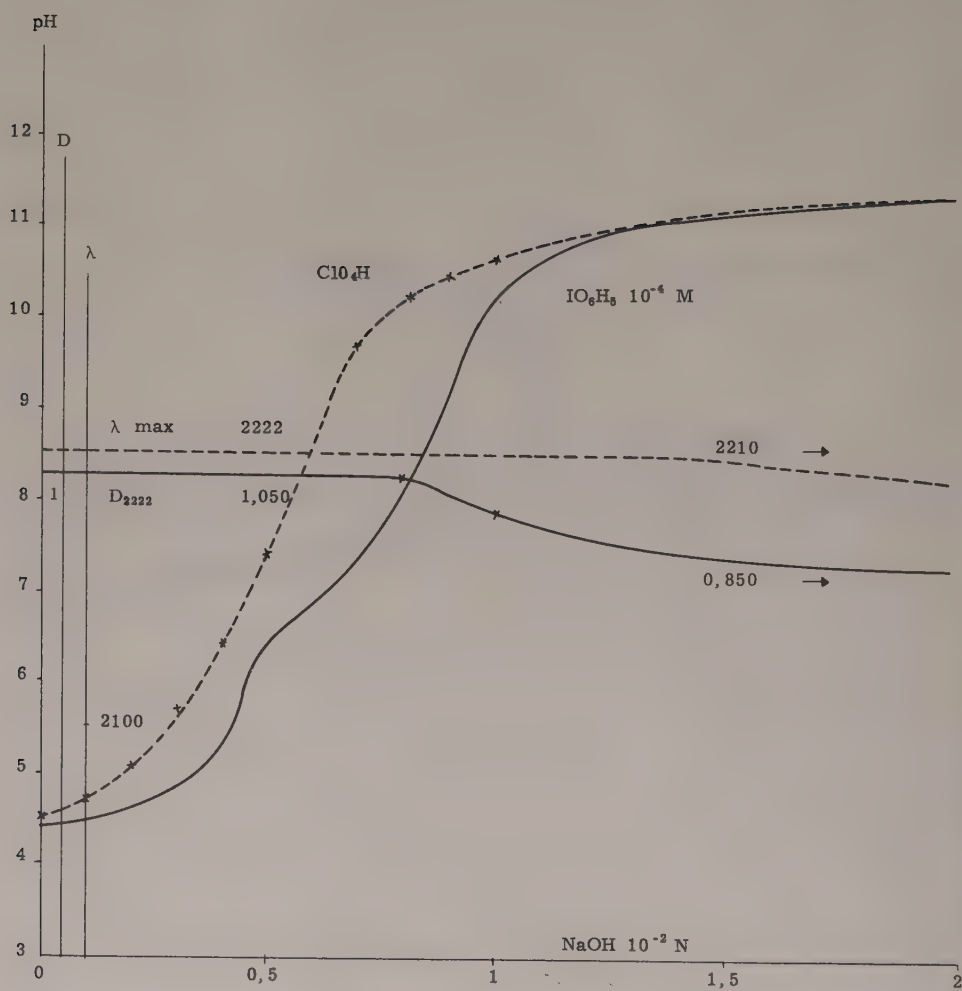


Figure 11

- d° (60 ml d'alcool à 96° + 40 ml d'eau).

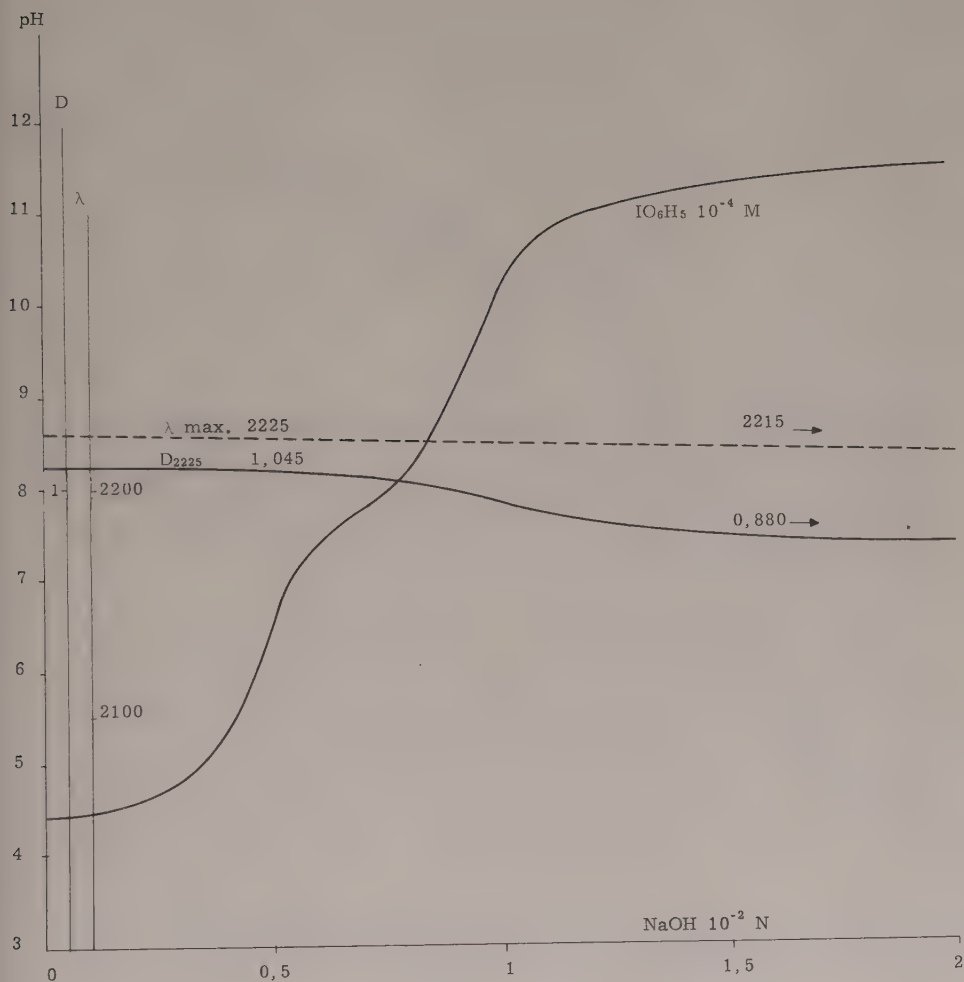


Figure 12

- d° (70 ml d'alcool à 96° + 30 ml d'eau).

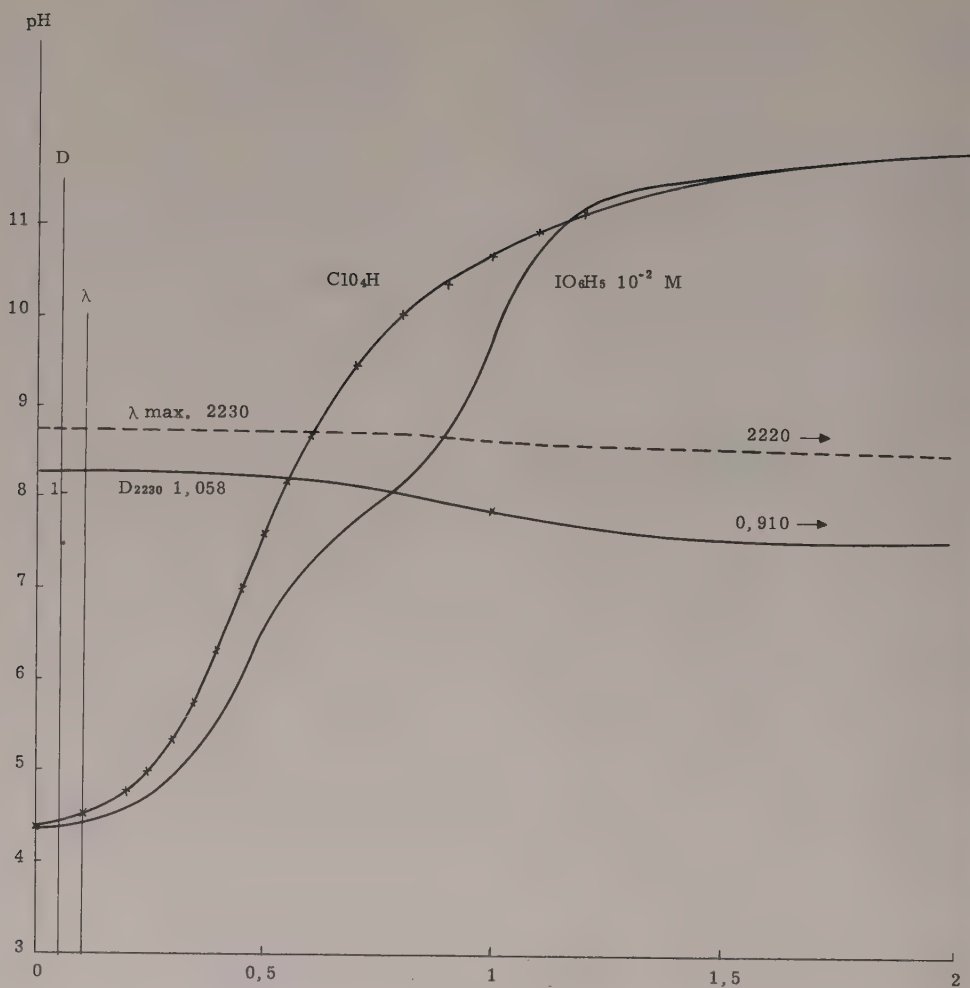


Figure 13

= d° (80 ml d'alcool à 96° + 20 ml d'eau).

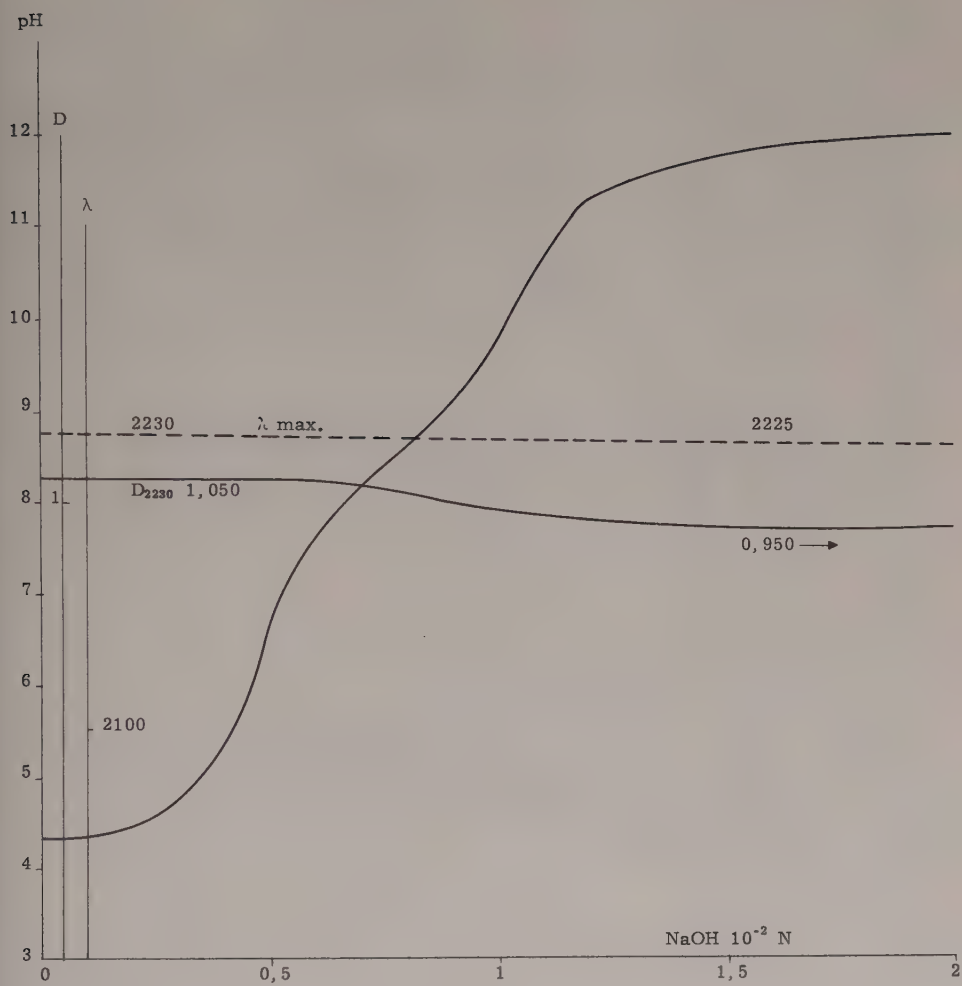


Figure 14

- d° (90 ml d'alcool à 96° + 10 ml d'eau).

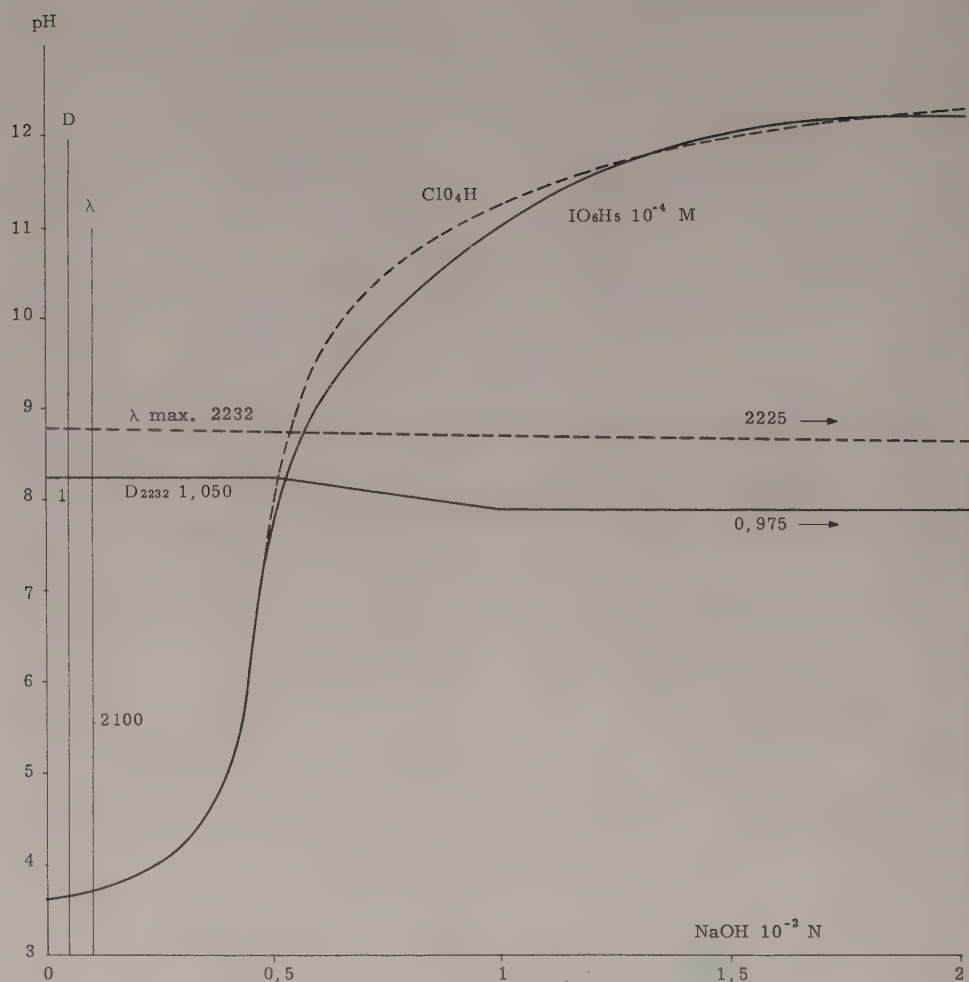


Figure 15

- d° (100 ml d'alcool à 96° + 0 ml d'eau).

Dans quelques cas sont tracées les courbes de neutralisation de HClO_4 dans les mêmes conditions à titre de référence pour un acide fort.

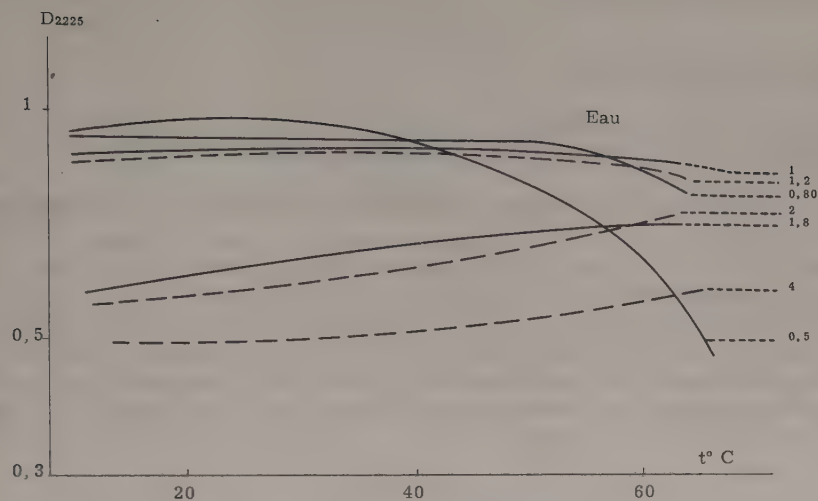


Figure 16 A

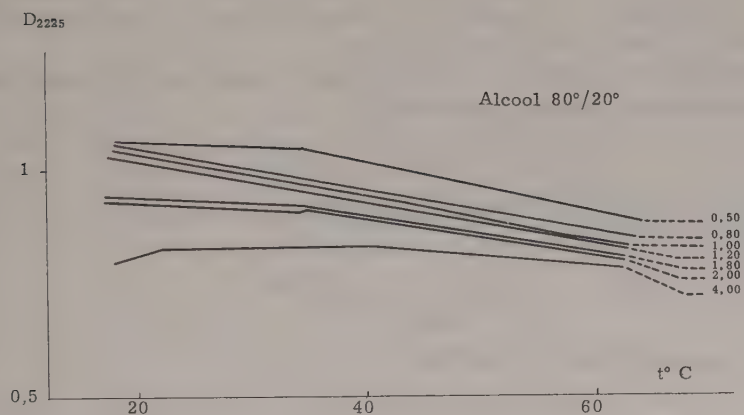


Figure 16 B

Figure 16 - Densités optiques au maximum d'absorption (pour diverses additions de soude) en fonction de la température (concentration 10^{-4} M à 22° - épaisseur 1 cm).
 - 16 A - Solutions aqueuses.
 - 16 B - Solutions hydroalcooliques : alcool à 96° (80 volumes) + eau (20 volumes).
 Les mélanges riches en eau se comportent comme 16 A, ceux riches en alcool comme 16 B.

Discussion et interprétation

A) SOLUTIONS AQUEUSES -

Nos résultats expérimentaux rappellent ceux de CROUTHAMEL, HAYES et MARTIN, sans toutefois être toujours en accord avec eux.

1/ Evolution des courbes de neutralisation en fonction de la température.

En solution 10^{-2} M, nos courbes sont disposées dans le même ordre que celui obtenu par les auteurs américains. Cet ordre pourrait s'expliquer par le fait qu'à ces concentrations l'acide periodique n'est pas totalement dissocié ; mais il faudrait admettre en plus que l'ionisation augmente avec la température (en milieu acide ou légèrement alcalin). Cette hypothèse paraît cependant assez incertaine, car généralement, l'ionisation d'un acide faible passe par un maximum pour une température égale ou supérieure à la température ambiante. On a le plus souvent :

$$pK = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3 T .$$

En milieu très alcalin ($pH > 9,5$ environ), l'hydrolyse augmente avec la température et l'ordre des courbes s'inverse effectivement.

Mais en solution très diluée (10^{-4} M), même en milieu acide (départ des courbes potentiométriques), les courbes se disposent comme si l'acide periodique était plus faible à haute température qu'à froid.

- Si nous admettons la valeur précédemment donnée pour la 1ère constante de dissociation de l'acide periodique :

$$K_1 = 2,3 \cdot 10^{-2} \quad pK_1 = 1,64 ,$$

nous pouvons calculer le coefficient de dissociation α aux diverses concentrations c , par la relation :

$$K_1 = \frac{(A^-) (H^+)}{(AH)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

en assimilant concentrations et activités.

Pour $c = 10^{-2}$ M (premières expériences), on a : $\alpha \simeq 0,76$, ce qui devrait donner un pH initial de 2,12. ($pH = -\log(\alpha c)$), et en tenant compte des coefficients d'activité calculés par la formule de DEBYE-HUCKEL ($\gamma \simeq 0,89$), on aurait : $pH = 2,17$.

L'accord avec nos mesures ($pH = 2,28$ à $22^\circ C$) n'est pas mauvais.

Pour $c = 10^{-4}$ M (deuxième série d'expériences), on a : $\alpha = 0,996$; donc à cette dilution l'acide periodique serait totalement ionisé. Le pH de la solution initiale devrait être 4,10, compte tenu d'un coefficient d'activité à peine inférieur à 1 ($\gamma = 0,986$). L'expérience nous a donné 4,15 à $25^\circ C$.

Dans ces conditions, pour interpréter la diminution apparente de la force de l'acide periodique lorsque la température s'élève, il semble nécessaire d'admettre qu'en solution diluée, il y a *au moins deux sortes* d'anions periodiques correspondant à des forces très différentes. Mais une telle hypothèse

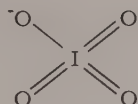
doit être également valable quelle que soit la concentration, tout au moins dans les limites qui nous intéressent ici de 10^{-2} M à 10^{-4} M.

Par ailleurs, certains auteurs pensent que IO_4H devrait être un acide fort, par analogie avec ClO_4H . Mais on peut discuter d'un tel rapprochement car il est douteux que les structures électroniques des deux ions ClO_4^- et IO_4^- soient vraiment semblables ; l'iode est en effet nettement moins électro-négatif que le chlore, et surtout dispose d'orbitales 5d beaucoup plus voisines des orbitales 5s et 5p que les orbitales 3d ne le sont des orbitales 3s et 3p du chlore.

On peut donc penser que IO_4^- est particulièrement apte à coordonner H_2O et OH_3^+ ; par suite, il correspondrait à l'anion d'un acide nettement plus faible que ClO_4H . Au contraire, IO_6H_5 octaédrique et IO_6H_4^- également octaédrique sont déjà dans un état de coordination complètement saturé.

Si une telle analogie $\text{IO}_4\text{H} - \text{ClO}_4\text{H}$ était valable, on pourrait également penser que ClOH est voisin de IOH , alors que les pK_a sont respectivement de 3.10^{-8} et $4.5.10^{-13}$.

- D'autre part, on a tiré argument de la symétrie tétraédrique de l'anion IO_4^- pour prévoir que l'acide IO_4H devait être un acide fort, l'ion metaperiodique étant stabilisé par la résonance entre les 4 formes dérivées de



la charge négative se répartissant également entre les 4 atomes d'oxygène.

Mais, dans l'anion paraperiodique de structure octaédrique, il y a encore suffisamment d'hydrogène pour que les liaisons hydrogène unissent deux atomes d'oxygène fixés sur deux sommets contigus de l'octaèdre et par suite la symétrie de l'anion est plus élevée que pour le metaperiodate. La charge négative peut donc se partager également entre les 6 atomes d'oxygène et les liaisons H ne seront pas étroitement localisées.

- On a par ailleurs attribué aux vibrations de valence $\text{I}-\text{O}$ dans IO_4^- et IO_6H_4^- les nombres d'ondes respectifs 840 cm^{-1} et 720 cm^{-1} .

Les constantes de force correspondantes sont donc :

$$k = 4 \pi^2 c \cdot \nu^2 \cdot \mu$$

(μ étant la masse réduite du vibreur $\text{I}-\text{O}$).

$$k = 5,9.10^5 \text{ dynes cm}^{-1} \text{ pour } \text{IO}_4^-$$

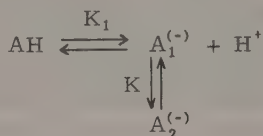
$$\text{et} \quad 4,3.10^5 \text{ dynes cm}^{-1} \text{ pour } \text{IO}_6\text{H}_4^- ,$$

ce qui s'accorde avec la valeur admise pour des liaisons simples.

On ne peut pas dire que la liaison $\text{I}-\text{O}$ est plus ou moins double dans un anion que dans l'autre (une liaison double correspondrait en effet à une constante de force à peu près deux fois plus élevée). Les oxygènes n'acquièrent donc pas, de ce fait, une électronégativité plus grande dans l'un que dans l'autre, et ceci ne peut pas servir non plus à attribuer des propriétés acides

plus ou moins fortes à IO_6H_5 ou IO_4H . Il en est d'ailleurs de même en ce qui concerne l'origine de l'absorption en ultraviolet ; le maximum observé vers $220 \text{ m}\mu$ ne peut être relié à une structure plus "insaturée" des liaisons I - O dans IO_4^- que dans IO_6H_4^- , en se basant uniquement sur les valeurs des constantes de forces, calculées précédemment.

Quoi qu'il en soit, et ceci sans préciser les hypothèses sur les natures chimiques de l'acide non dissocié ou des anions, nous devons cependant supposer que, pour des concentrations inférieures à 10^{-2} M au moins, l'acide périodique est plus ou moins dissocié suivant le schéma :



Dans ces réactions peuvent en réalité entrer ou disparaître des molécules d'eau (solvant), mais nous pouvons les négliger ici car elles n'interfèrent pas dans les constantes d'équilibre, l'activité de l'eau n'étant pas affectée par la transformation $\text{A}_1 \longrightarrow \text{A}_2$ puisqu'on se trouve en solutions aqueuses. On a donc :

$$K_1 = \frac{(\text{A}_1) (\text{H}^+)}{\text{AH}} \quad (1)$$

$$K = \frac{(\text{A}_2^-)}{(\text{A}_1^-)} \quad (2)$$

$$(\text{AH}) + (\text{A}_1^-) + (\text{A}_2^-) = c \quad (3)$$

et
$$(\text{A}_1^-) + (\text{A}_2^-) = (\text{H}^+) \quad (4)$$

d'où
$$K_1(K + 1) = \frac{(\text{H}^+)^2}{(c - \text{H}^+)} \quad (5)$$

en assimilant activités et concentration, ce qui est possible ici (acide faible, solutions diluées).

Compte tenu des résultats expérimentaux on a donc :

$$K_1(K + 1) = 10^{-2,30} \text{ à } 25^\circ \text{ et } c = 10^{-2} \text{ M}$$

($10^{-2,14}$ en tenant compte du coefficient d'activité $\gamma_{\text{H}^+} = 0,89$).

$$K_1(K + 1) = 10^{-3,76} \text{ à } 25^\circ \text{ et } c = 10^{-4} \text{ M}$$

($10^{-3,72}$ en tenant compte du coefficient d'activité $\gamma_{\text{H}^+} = 0,986$).

K étant positif par hypothèse, on voit que K_1 doit être au plus égal à

$$10^{-3,76} = 1,74 \cdot 10^{-4}.$$

La faiblesse de l'acide correspondant par rapport à la première acidité admise habituellement pour l'acide périodique ($K_1 = 10^{-1,64}$) est compensée

par la transformation de l'anion A_1^- en un anion A_2^- qui serait celui d'un acide assez fort pour être totalement dissocié, même à la concentration 10^{-2} M.

La relation précédente est insuffisante pour préciser les valeurs de K_1 et K parce qu'une erreur, même très faible, sur (H^+) entraîne un écart important sur $K_1(K+1)$.

Or, au cours de la neutralisation (x étant la proportion de base forte ajoutée - variable de $0 \rightarrow 1$) on doit avoir :

$$K_1(K+1) = \frac{(H^+) (H^+ + cx)}{\{c(1-x) - H^+\}} \quad (5 \text{ bis})$$

Pour avoir la variation de K en milieu acide, il suffit de changer (x) en $(-x)$, x désignant alors la proportion d'acide ajouté.

Ces équations donnent, avec une bonne concordance des résultats calculés et expérimentaux, la courbe de neutralisation pour x compris entre 0 et 0,98 du côté alcalin, et entre 0 et 10 du côté acide.

K diminue donc avec l'activité des ions H^+ et sa valeur minimale, donc celle du produit $K_1(K+1)$, sera obtenue au voisinage du premier point équivalent sur la courbe de neutralisation pour les solutions les plus diluées.

La précision des mesures devient vite illusoire et un ordre de grandeur seul peut être fixé. Par exemple, en prenant la valeur du pH à 97,5 % de la neutralisation d'une solution 10^{-4} M (pH = 5,90), on calcule :

$$K_1(K+1) = 10^{-4,008}$$

mais des erreurs de $\pm 0,02$ sur le pH et de $\pm 0,5$ % sur le taux de neutralisation entraînent des variations de :

$$10^{-4,137} < K_1(K+1) < 10^{-3,983}$$

On peut donc dire seulement que $pK_1 \geq 4$ à $25^\circ C$.

Si l'on prend $pK_1 = 4$, on voit que K sera voisin de 0,75 en solution 10^{-4} M ; il y aura plus d'ions A_1^- que d'ions A_2^- . En solution 10^{-2} M par contre, K sera voisin de 50 ; il y aura une forte majorité d'ions A_2^- (le pH est d'ailleurs plus acide).

- En réalité, il est plus précis de prendre le pH de 1/2 neutralisation. En effet, en admettant qu'il n'y a ni hydrolyse (on est encore en milieu acide), ni interférence de la seconde ionisation de l'acide periodique (ceci étant plus certain que pour les déterminations précédentes), on a :

$$K_1 = \frac{(H^+) (A_1^-)}{(AH)}$$

avec

$$(AH) = (A_1^-) + (A_2^-) = (K+1) (A_1^-)$$

Donc :

$$K_1(K+1) = (H^+)_{1/2}$$

$$p\{K_1(K+1)\} = pH_{1/2} = 4,45$$

- En solution aqueuse 10^{-4} M, on calcule à partir des pH expérimentaux à diverses températures (de $5^\circ C$ à $70^\circ C$) les valeurs suivantes pour $K_1(K+1)$ qu'il est plus commode d'exprimer avec la notation habituelle en cologarithmes.

$p\{K_1(K+1)\}$	$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}(\text{K})$	$10^3/T$
4,52	5	278	3,60
4,45	25	298	3,35
4,59	45	318	3,14
4,65	70	343	2,92

Ces points se répartissent approximativement sur la courbe d'équation :

$$p\{K_1(K+1)\} = \frac{5250}{T} - 30,226 + 0,0570 T$$

- De même en solution 10^{-2} M :

$p\{K_1(K+1)\}$	$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}(\text{K})$	$10^3/T$
2,98	4	277	3,61
2,62	22	295	3,39
2,50	44	317	3,15
2,47	70	343	2,92

et nous obtenons approximativement la courbe d'équation :

$$p\{K_1(K+1)\} = \frac{11077}{T} - 68,97 + 0,1154 T$$

Ces courbes sont représentées sur la figure 17. La température correspondant au minimum de $p\{K_1(K+1)\}$ est d'autant plus élevée que la solution est plus concentrée. On constate que, dans les équations précédentes, les coefficients numériques sont anormalement élevés. En effet, pour un acide faible les variations de pK avec la température sont très petites et correspondent à des termes enthalpiques et entropiques, de l'ordre de 10^3 cal/mole (enthalpie) et 2 à 5 cal/d°/mole (entropie).

Comme on peut écrire :

$$p\{K_1(K+1)\} = pK_1 + p(K+1)$$

les courbes obtenues précédemment sont bien la somme de ce qui se rapporte à l'ionisation : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{H}^+$ et de ce qui dépend de la réaction $\text{A}_1^- \rightleftharpoons \text{A}_2^-$. C'est cette dernière qui est très vraisemblablement la plus importante, surtout en solution 10^{-2} M (du point de vue thermodynamique) ; c'est d'ailleurs la seule réaction qui dépende de la concentration alors que pK_1 n'est fonction que de la température.

2/ Comparaison avec les variations de densité optique en solution 10^{-4} M .

En milieu acide, à partir des équations (1) à (4), on peut calculer les proportions de AH, A_1^- et A_2^- dans la solution, en fonction de K_1 , c et H^+ .

$$\text{A}_1^- = K_1 \frac{c - \text{H}^+}{\text{H}^+} \quad \text{A}_2^- = \text{H}^+ - K_1 \frac{c - \text{H}^+}{\text{H}^+}$$

et

$$\text{AH} = c - \text{H}^+$$

Pour une addition x d'acide fort, on aurait de même :

$$A_1^- = K_1 \frac{c(1+x) - H^+}{H^+}$$

$$A_2^- = H^+ - cx - K_1 \frac{c(1+x) - H^+}{H^+}$$

$$AH = c(1+x) - H^+$$

ce qui permet de calculer la densité optique, ou le coefficient d'absorption global ϵ d'une solution de concentration c au pH correspondant à H^+ .

Soient ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 coefficients d'absorption de AH, A_1^- et A_2^- respectivement. On aura :

$$c \cdot \epsilon = \epsilon_0 (AH) + \epsilon_1 (A_1^-) + \epsilon_2 (A_2^-)$$

ou

$$c \cdot \epsilon = \epsilon_0 \{c(1+x) - H^+\} + \epsilon_1 \left\{ K_1 \frac{c(1+x) - H^+}{H^+} \right\} + \epsilon_2 \left\{ H^+ - cx - K_1 \frac{c(1+x) - H^+}{H^+} \right\}$$

mais l'expérience montre (Cf. figure 18) que $c \cdot \epsilon$ augmente avec le pH, tant que la seconde ionisation periodique n'intervient pas. Il faut donc :

$$\frac{d\epsilon}{dH} < 0$$

Or

$$c \, d\epsilon = (\epsilon_2 - \epsilon_0) \, dH + K_1 (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{c(1+x)}{H^2} \, dH$$

ce qui montre que, contrairement à l'hypothèse de CROUTHAMEL, l'absorption ultraviolette ne peut être attribuée à une seule espèce : on doit avoir en effet :

$$\epsilon_2 \left\{ 1 + K_1 \frac{c(1+x)}{H^2} \right\} < \epsilon_0 + \epsilon_1 K_1 \frac{c(1+x)}{H^2}$$

Si l'on suppose ϵ_0 et ϵ_1 très voisins, il faudrait $\epsilon_2 < \epsilon_0$ ($\simeq \epsilon_1$).

L'absorption ultraviolette pourrait donc être due à l'acide non dissocié AH et à son anion A_1^- , et moins à l'anion A_2^- . Les variations de ϵ avec la température sont également compatibles avec cette possibilité, tout au moins entre 20° et 60°.

En milieu moins acide, les variations de densité optique avec la température (entre 20° et 64°C) sont bien dans le sens attendu.

Par exemple, sur la figure 16A, pour $x = 0,5$ de la base ajoutée, D diminue quand la température s'élève, surtout au-delà de 40°. Ceci résulte de l'influence de la température sur K, favorisant la transformation de A_1 en A_2 .

Pour $x = 0,8$, l'influence est moins grande car il y a beaucoup moins d'acide non dissocié nécessaire à l'équilibre $AH \rightleftharpoons A_1^-$.

Enfin, pour $x = 1$, D est pratiquement constant ; dans cette zone d'acidité (pH $\simeq 5$ à 7 et $x = 0,8$ à 1,2 pour les solutions de $c = 10^{-4}$ M), la seconde ionisation de l'acide periodique commence à se manifester. On constate

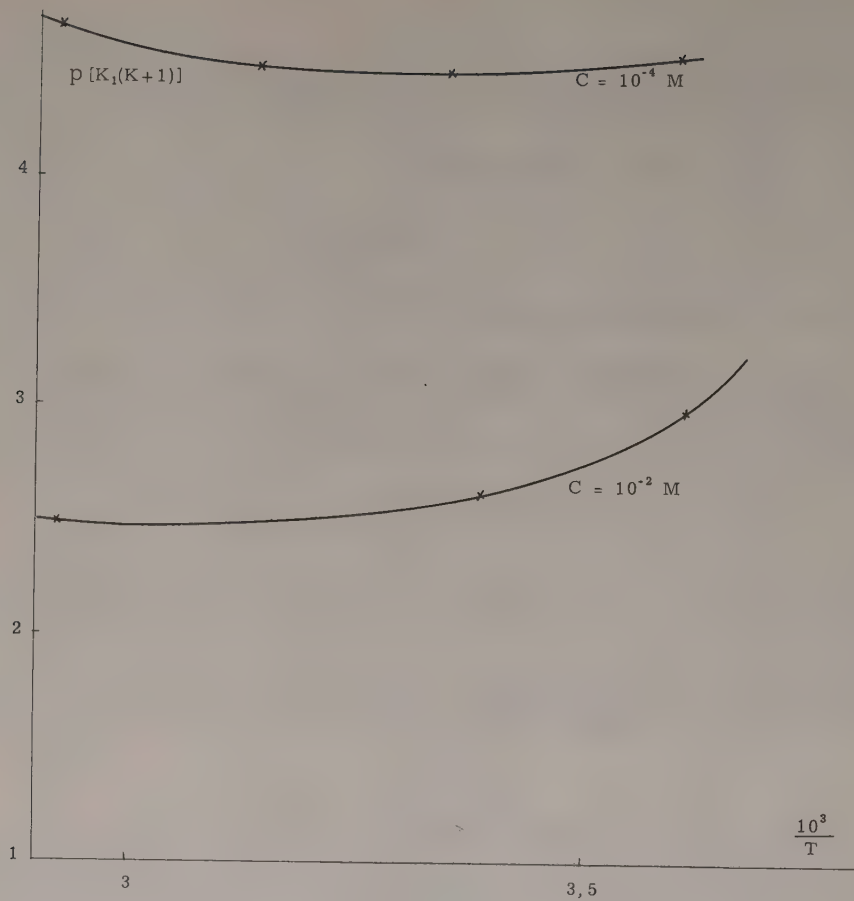


Figure 17

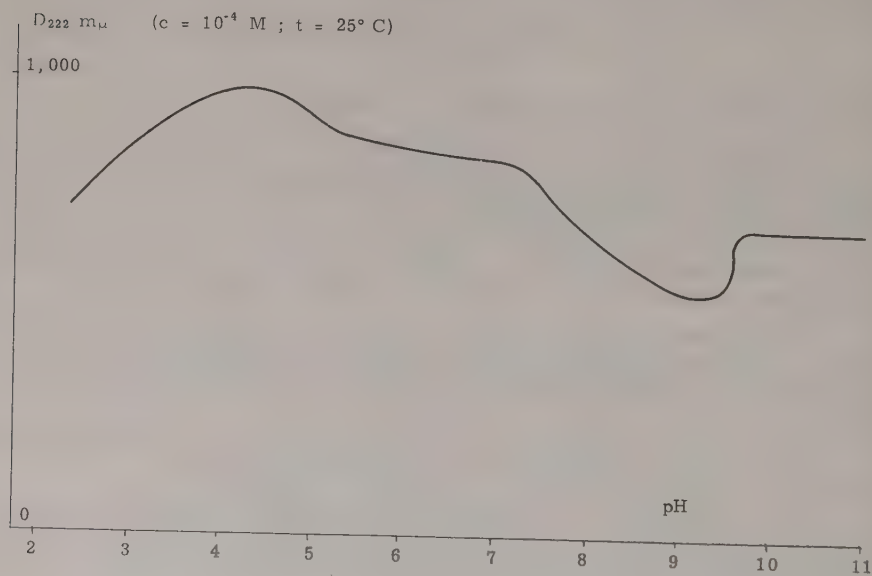


Figure 18

en effet, bien que la longueur d'onde du maximum d'absorption reste sensiblement constante, une diminution de densité optique correspondant à la disparition progressive des ions monovalents et de l'acide non dissocié.

L'alcalinité augmentant ($1,2 < x < 4$ et $7 < \text{pH} < 10$ environ en solution 10^{-4} M), la longueur d'onde de maximum d'absorption diminue régulièrement ; elle passe rapidement dans l'ultraviolet trop court pour être mesuré avec l'appareil dont nous disposons ($\lambda \leq 210 \text{ m}\mu$).

Par ailleurs, la densité optique varie de façon assez irrégulière : elle diminue plus rapidement qu'on s'y attendrait à partir de $\text{pH} = 7$ (c'est-à-dire quand la longueur d'onde maximale commence à décroître elle aussi), puis à partir de pH voisin de 9,5 elle augmente rapidement et se stabilise, bien que l'alcalinité continue à croître. A cette dilution, la courbe de neutralisation indique une hydrolyse importante en milieu alcalin, d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

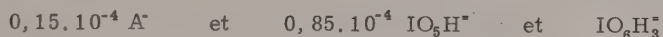
Simultanément, la densité optique à $221 \text{ m}\mu$ augmente lorsque la température s'élève, indiquant que les anions les moins chargés absorbent plus à cette longueur d'onde que leurs propres produits d'ionisation.

Là encore, on peut penser qu'il y a deux sortes d'anions divalents : $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-}$ et IO_5H^- . IO_5H^- absorberait moins que $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-}$, d'où la chute plus rapide d'absorption au-delà de $\text{pH} = 7$, ainsi que l'évolution de λ maximum.

Si l'on admet la valeur donnée habituellement à la constante d'ionisation pour la deuxième acidité périodique ($4,35 \cdot 10^{-9}$), le taux global d'hydrolyse des periodates disodiques (au point $x = 2$) à la concentration 10^{-4} M est :

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{4,35 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{1}{10^{-4}}} = \frac{1}{6,6}$$

On a donc en équilibre :



et, en prenant

$$\epsilon_{\text{A}^-} \simeq 0,960 \cdot 10^4$$

$$\epsilon_{\text{global}} = 0,600 \cdot 10^4$$

Sur la courbe D à $\text{pH} = 4,5$ et $8,4$ respectivement, on a :

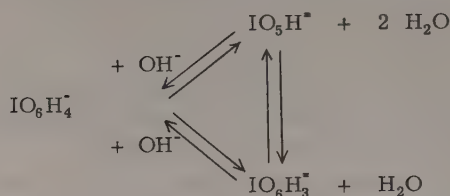
$$0,15 \cdot 0,960 \cdot 10^4 + 0,85 \epsilon_{\text{A}^-} = 0,600 \cdot 10^4$$

$$\text{d'où} \quad \epsilon_{\text{A}^-} = 0,535 \cdot 10^4$$

ce qui est précisément la limite (aux erreurs d'expériences près) vers laquelle tend l'absorption en extrapolant la partie descendante de la courbe (fig. 6) vers les alcalinités croissantes.

Cependant, au-delà de $\text{pH} = 9,5$, l'absorption augmente à nouveau sans que la courbe de neutralisation indique une nouvelle ionisation. Celle-ci ne peut d'ailleurs avoir lieu dans ces conditions car la 3ème acidité périodique est si faible (on donne $K \simeq 10^{-15}$) que le taux d'hydrolyse avec retour aux anions divalents est supérieur à 100. On peut interpréter alors cette augmentation de densité comme le résultat d'une hydratation de IO_5H^- en $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-}$,

ou comme le résultat de l'ionisation de IO_6H_4^- qui était présent en IO_6H_3^- .



La limite $\epsilon_A = 0,535 \cdot 10^4$ correspondrait donc surtout à IO_5H^- tandis que IO_6H_3^- absorberait un peu plus ($\epsilon \simeq 0,700$).

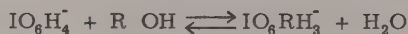
Cette interprétation nous a été suggérée par ce que nous avons observé en solution plus concentrée et que nous rapportons plus loin.

B) SOLUTIONS HYDROALCOOLIQUES -

1/ Courbes de neutralisation.

L'examen des courbes de neutralisation et des variations de la densité optique et de la longueur d'onde du maximum d'absorption indique que l'acide periodique tend de plus en plus à se comporter comme monoacide lorsque la richesse en éthanol du solvant augmente. Ceci est normalement attendu.

Cependant, observant un phénomène analogue pour des solutions hydro-méthanoliques, CROUTHAMEL en avait déduit que IO_4^- était l'anion dominant de l'acide periodique et qu'il était responsable de l'absorption vers 220 mμ. Nous avons discuté ces conclusions car, si l'alcool est assez dissociant pour "extraire" les deux molécules d'eau de IO_6H_5 ou de IO_6H_4^- , ce peut être à la suite des réactions d'échange de molécules (ou d'ions) coordonnées du type :



l'alcool pouvant se coordonner à l'iode au même titre que l'eau.

Les deux facteurs importants à considérer sont :

- la constante diélectrique.
- l'activité de l'eau.

H_2O est à peine plus basique que $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; le proton est principalement sous la forme H_3O^+ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ ne pourrait intervenir que dans les milieux riches en éthanol et nous le négligerons ici puisque nous nous sommes limités à l'alcool à 96° comme solvant le plus riche en éthanol.

- *Constante diélectrique (ϵ).*

Les constantes diélectriques ont été prélevées dans les tables de constantes, en fonction de la teneur en poids pour cent en éthanol. Celle-ci a été déterminée à partir des degrés alcooliques mesurés sur nos divers lots de solvants.

Sur la figure n° 19 sont relevées les valeurs du pH en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du solvant, en solution 10^{-4} M pour diverses additions de base forte (soude et potasse de même titre alcoolique ont été employées).

En milieu acide, on observe peu d'influence de la richesse en alcool. Les deux courbes :

$x = 0$ (solutions initiales)

$x = 0,5$ (1/2 neutralisation de la 1ère acidité periodique)

sont à peu près parallèles ; la seconde ($x = 0,5$) correspond au pK apparent de cette première acidité. On voit qu'il augmente légèrement d'abord et dans le sens attendu mais, au-delà de $1/\epsilon \simeq 0,025$ il diminue.

Pour $x = 1$, les pH de neutralisation sont remarquablement alignés du côté des mélanges riches en alcool. Pour les autres, les mesures étaient relativement non reproductibles à la précision désirée, ce qui traduit l'influence d'une seconde ionisation plus ou moins facile à contrôler.

En milieu plus alcalin, l'allure des courbes :

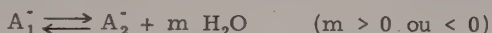
$x = 1,5$

et $x = 2$ est plus difficile à interpréter.

Mais avec un excès supérieur ($x \geq 3$), on se rapproche de plus en plus d'une courbe parallèle à la variation de l'acidité du solvant. C'est dire que la 3ème acidité de l'acide periodique ne se manifeste pas dans les mélanges riches en alcool.

- Activité de l'eau.

Dans l'étude des solutions aqueuses, nous n'avons pu préciser la nature des deux anions en présence en milieu acide. Il est naturel de penser à un équilibre d'hydratation ou de déshydratation.



si bien qu'en fait la constante K que nous avons introduite est le produit d'une autre constante (d'hydratation ou de déshydratation) et de l'activité de l'eau à la puissance $-m$:

$$K = \frac{A_2^-}{A_1^-} \quad \text{et} \quad K' = \frac{(A_2^-) (H_2O)^m}{(A_1^-)}$$

$$K' = K \cdot (H_2O)^m \quad \text{ou} \quad K = K' (H_2O)^{-m}$$

L'activité que l'on fait intervenir est l'activité molaire de l'eau dans les solutions hydroalcooliques. Nous l'avons obtenue de la façon suivante :

Les tensions de vapeur de l'eau et des mélanges hydroalcooliques sont connues, ainsi que la composition des phases vapeur et liquide en équilibre.

On traduit ces compositions en fractions molaires, $\frac{n}{m+n}$ pour l'eau et $\frac{m}{m+n}$ pour l'alcool, n et m étant les nombres de molécules d'eau et d'éthanol dans le mélange.

La formule classique :

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^0}$$

où P = pression partielle du constituant i dans la vapeur à la température t .

P_i° = pression de vapeur du constituant i pur à la même température t ,
donne le coefficient d'activité rationnel γ_i du constituant i pour la
fraction molaire x considérée dans le liquide.

Mais ici, nous devons utiliser les concentrations molaires en volume.
On passe aisément de la fraction molaire x à la concentration molaire en vo-
lume c , connaissant la densité d de la solution à la température de 25° .

$$c_{H_2O} = \frac{1\,000 \cdot d \cdot x}{46 - 28x}$$

46 = masse moléculaire de l'alcool

28 = masse moléculaire de l'alcool moins celle de l'eau.

Pour définir l'activité molaire en volume de l'eau a_{H_2O} , nous rempla-
çons dans c_{H_2O} , x par γ_x , d'où :

$$a_{H_2O} = \frac{1\,000 \cdot d \cdot \gamma_x}{46 - 28 \gamma_x}$$

Lorsqu'on fait varier la richesse alcoolique du mélange, c'est K' qui
est constant et l'on a :

$$pK' = pK - m \log a_{H_2O}$$

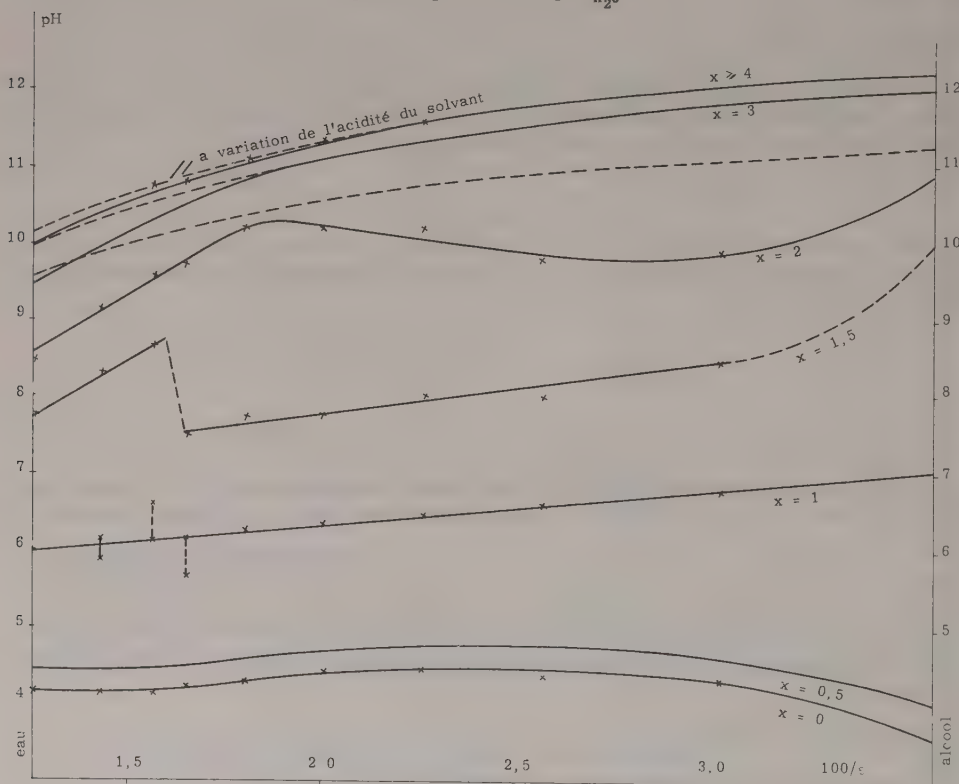


Figure 19

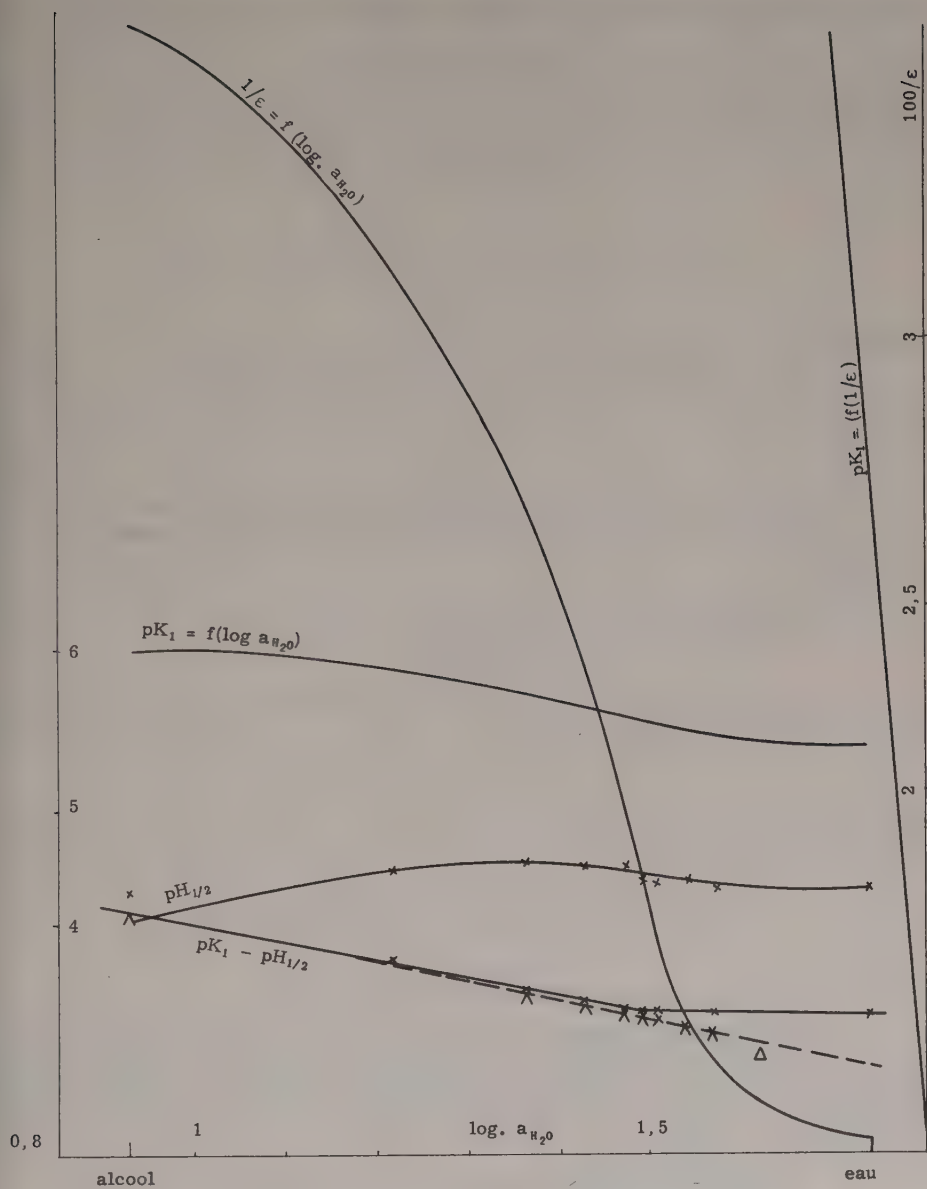


Figure 20

$$pH \ 1/2 = p\{K_1(K+1)\} = pH \text{ de demi neutralisation.}$$

Si K est assez grand pour qu'on puisse négliger 1 devant lui, on aura

$$p(K+1) \simeq pK$$

On pourra donc écrire :

$$pH \ 1/2 = pK_1 + p(K+1) \simeq pK_1 + pK$$

d'où

$$pH \ 1/2 \simeq pK_1 + pK' + m \log a_{H_2O}$$

$$pH \ 1/2 \simeq cte + m \log a_{H_2O}$$

en admettant que pK_1 varie peu.

En fait, pK_1 dépend de la constante diélectrique du solvant ; en gros, les pK d'acide faible sont des fonctions linéaires de l'inverse de la constante diélectrique.

Ici, la partie initiale de la courbe $x = 0,5$ de la figure 19 nous donne cette loi linéaire à très peu près depuis l'eau pure jusqu'au mélange de 70 volumes d'alcool à 96° et de 30 volumes d'eau environ. On peut admettre qu'il n'y a pas encore d'influence sur K et que cette droite traduit seulement les variations de pK_1 .

Sur la figure 20, nous avons reporté :

$$- \text{ la relation } 1/\epsilon = f(\log a_{H_2O})$$

- la relation $pK_1 = f(1/\epsilon)$ à une constante près. D'où graphiquement on déduit la courbe

$$pK_1 = f(\log a_{H_2O})$$

Nous avons tracé en dessous :

$$pH \ 1/2 = f(\log a_{H_2O}) \text{ et enfin, par différence :}$$

$$pK_1 - pH \ 1/2 = f(\log a_{H_2O})$$

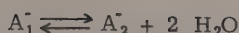
Cette courbe comporte en réalité deux parties :

a) pour les mélanges riches en eau, on a une droite sensiblement horizontale, ce qui justifie la façon dont nous avons établi $pK_1 = f(1/\epsilon)$; donc dans toutes les solutions correspondantes (depuis l'eau pure jusqu'au mélange de 40 volumes d'eau et 60 d'alcool à 96° environ) l'acide périodique se trouve dans le même état.

b) pour les mélanges plus riches en éthanol, on a des points qui s'alignent bien sur la droite :

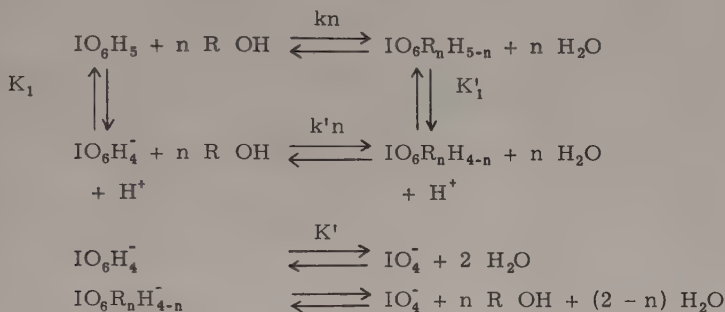
$$pK_1 - pH \ 1/2 = cte - 2 \log a_{H_2O}$$

On a donc $m = 2$ et la transformation entre les ions périodiques classiques ne peut être que :



Seules les structures $A_1^- = IO_6H_4^-$ et $A_2^- = IO_4^-$ sont compatibles avec ces résultats.

Mais en réalité cette conclusion est peut-être hâtive. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, il y a lieu d'envisager soit la coordination de IO_4^- avec des molécules d'éthanol, soit plutôt des réactions d'échanges eau $\longleftrightarrow$ éthanol, sur l'acide ou les anions paraperiodiques. Ces deux hypothèses reviennent d'ailleurs au même et peuvent s'exprimer par le schéma suivant :



avec $n = 0, 1$ et 2 .

Monsieur le Professeur PLOQUIN a fait le calcul complet de ces divers équilibres. On arrive rapidement à une expression assez compliquée :

$$\frac{K_1}{(H^+)_{1/2}} = \frac{\left\{ 1 + \sum k_n \left(\frac{R OH}{H_2O} \right)^n \right\} (H_2O)^2}{K' + \sum K'_n k'_n + \left\{ 1 + \sum k'_n \left(\frac{R OH}{H_2O} \right)^n \right\} (H_2O)^2}$$

Calculant alors les activités molaires de l'éthanol dans les divers solvants, comme nous avons calculé celles de l'eau, Monsieur le Professeur PLOQUIN a pu montrer que :

$$pK_1 - pH \ 1/2 \text{ s'écarte très peu de la droite,}$$

$$(\Delta) \quad pK_1 - pH \ 1/2 = cte - 2 \log a_{H_2O}$$

dès que la concentration en éthanol est élevée (supérieure à 50 %). Les activités de l'éthanol et de l'eau sont égales sensiblement pour le mélange (90 vol. d'alcool à 96° + 10 vol. d'eau). Traçant alors la droite théorique (Δ) passant par ce point et mettant l'équation générale sous la forme :

$$pK_1 - pH \ 1/2 = A - 2 \log (H_2O) - \log \frac{1 + \alpha x}{1 + \alpha}$$

$$\text{avec } x = \left(\frac{R OH}{H_2O} \right)^n,$$

on peut calculer α (qui ne dépend plus que de k_n et k'_n) pour un point expérimental, l'alcool à 96° par exemple.

Ensuite, conservant cette valeur de α , on calcule le terme correctif $-\log \frac{1 + \alpha \cdot x}{1 + \alpha}$ pour les autres expériences, c'est-à-dire les autres valeurs du rapport des activités $\left(\frac{R_{OH}}{H_2O} \right)^n$.

Ceci abaisse effectivement les points expérimentaux sur la droite Δ même pour les mélanges moins riches en alcool.

On voit donc que l'éventualité des réactions d'échange eau-éthanol est tout aussi plausible que l'accentuation de la déshydratation du paraperiodate en metaperiodate. C'est pourquoi nous avons recherché une preuve expérimentale plus directe.

Pour cela, nous avons dissous 6,091 g d'acide periodique IO_6H_5 dans 18 ml d'éthanol. La dissolution s'effectue à la température ambiante en quelques minutes ; la solution est alors conservée au frais, à l'abri de la lumière. Le lendemain est apparu un précipité important ; nous avons laissé 24 heures de plus en contact après agitation. Le précipité recueilli est séché à l'air libre, il pèse 3,229 g. Son pouvoir oxydant, déterminé comme acide paraperiodique, correspondrait à 3,830 g d' IO_6H_5 . Il s'agit donc d'acide metaperiodique IO_4H ; en effet :

$$3,830 \text{ g d}'IO_6H_5 = P_{(IO_4H)} \cdot \frac{228}{192}$$

$$\text{ou } P_{(IO_4H)} = \frac{3830 \cdot 192}{228} = 3,225 \text{ calculé pour } 3,229 \text{ pesé}$$

Le filtrat correspondant renferme, par dosage chimique vérifié par dosage spectrophotométrique, 2,28 g d'acide periodique exprimé en IO_6H_5 . On retrouve à très peu près l'acide mis en expérience.

$$2,28 \text{ g} + 3,83 \text{ g} = 6,11 \text{ g au lieu de } 6,091 \text{ g}$$

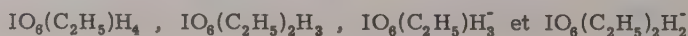
L'insolubilité de IO_4H dans l'éthanol a donc déplacé l'équilibre dans le sens de la précipitation de cet acide.

Cet acide (1,92 g), remis en suspension dans l'éthanol (100 ml) se redissout très mal. Au bout d'un quart d'heure d'agitation, la solution filtrée ne montre qu'une très faible absorption à 220 m μ ($D = 0,147$).

L'action déshydratante de l'éthanol est donc confirmée, mais elle demande un certain temps pour se manifester et il semble que IO_4H soit très peu soluble dans l'alcool. En solution, on aurait donc à côté de faibles quantités de structures tétraédriques, la majeure partie de l'acide periodique sous forme octaédrique.

2/ Absorption ultraviolette (fig. 6 à 15 et fig. 21).

En milieu acide, l'absorption ultraviolette augmente lorsque les mélanges solvants renferment environ plus de 40 % d'éthanol en poids ; ceci doit être attribué aux formes alcoolisées :



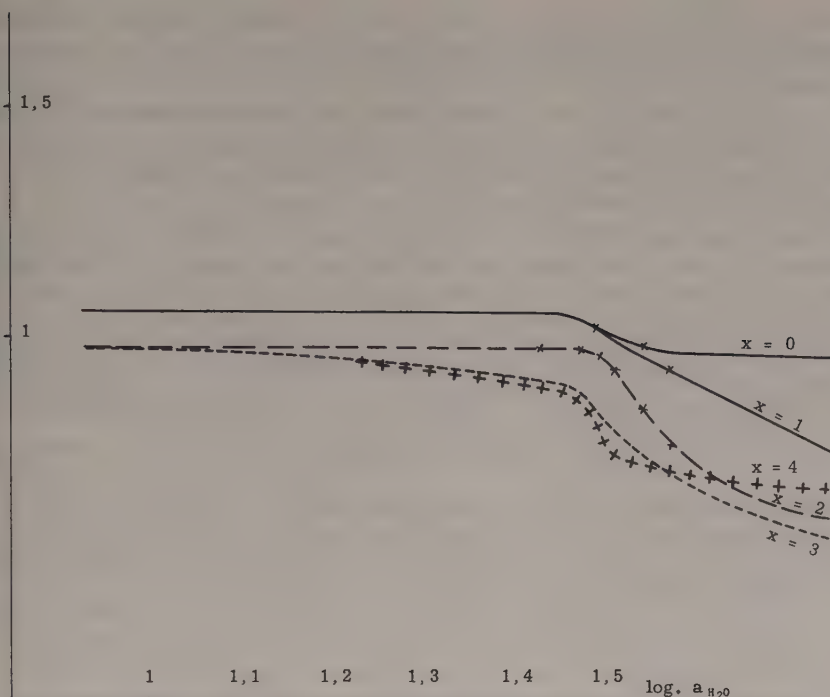


Figure 21

En effet, si les acides alcoolisés sont plus forts que IO_6H_5 , les espèces correspondantes seront plus abondantes. Or, on doit penser que l'augmentation de densité optique observée est due à une accumulation des structures octaédriques et non à une prédominance des ions IO_4^- tétraédriques. Ceci est effectivement en accord avec le fait signalé précédemment que le coefficient d'absorption tétraédrique (ϵ_2) est inférieur aux coefficients d'absorption octaédriques que l'on peut supposer voisins (ϵ_0 , ϵ_1 et les ϵ des espèces alcoolisées).

De plus, signalons qu'une augmentation de l'absorption et un léger décalage de λ_{max} a été signalé également pour les solutions périodiques dans l'alcool isopropylique, mais l'auteur attribuait ce phénomène à la formation d'ester périodique, IO_2 (iso Pr - O) $_4^-$.

Nous pensons que notre interprétation par réaction d'échange (eau-alcool) est préférable à celle qui met en jeu une estérification totale et vraie, car le phénomène apparaît pour des solutions hydroalcooliques, et même en milieu alcalin où l'estérification a peu de chances de se manifester. Il n'est d'ailleurs pas exclu que ce ne soit là qu'une question de mots.

Lorsqu'on passe en milieu alcalin, l'absorption tend en effet à devenir presque constante en densité, et, surtout en position du maximum ; les ions alcoolisés restent donc prédominants quelle que soit l'alcalinité, et ceci d'autant plus que le milieu est plus riche en éthanol. On peut penser que les ions divalents encore présents sont simultanément IO_6H_3^- , $\text{IO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2^-$ et $\text{IO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}^-$ plutôt que IO_5H^- .

On notera d'ailleurs que pour les mélanges (20 volumes d'alcool et 80 volumes d'eau), il y a un palier intermédiaire, plus accentué que celui que

nous avons supposé dû à IO_6H_3^+ se déshydratant en IO_5H^+ . Celui-ci s'estompe et disparaît dans les milieux plus alcoolisés parce que IO_5H^+ fixe une molécule d'alcool par exemple.

Le maximum d'absorption a lieu pour une longueur d'onde qui se rapproche peu à peu du visible, ce qui serait caractéristique du remplacement de H par C_2H_5 . Entre l'eau et l'alcool en milieu acide, le déplacement n'est que de 20 Å environ, mais il est net.

L'effet de la température sur la densité optique (diminution) traduit une déshydratation ou une désalcoolisation en ions metaperiodiques IO_4^- qui absorbent moins dans cette région. Cette action déshydratante de l'alcool doit être rapprochée des résultats obtenus par SIEBERT qui, pour étudier les structures des ions periodates, les précipitait par divers solvants organiques dont l'alcool. Les précipités ainsi obtenus correspondaient bien à IO_4^- et IO_5H^+ suivant l'alcalinité, mais étaient instables à l'humidité et reprenaient plus ou moins rapidement les structures octaédriques correspondantes.

Mais ces conclusions ont été controversées.

En solutions hydroalcooliques plus concentrées, de l'ordre de 10^{-2} c et plus, on est gêné par l'insolubilité des sels formés. Cependant, la figure 3 montre que l'addition d'alcool au solvant tend à faire paraître l'acide periodique de plus en plus comme monoacide.

II - SOLUTIONS CONCENTREES AQUEUSES

Les solutions aqueuses plus concentrées (de l'ordre de M/10) se sont révélées instables dans le temps, tout au moins pour les pH supérieurs à environ 5,5.

- En milieu acide (pH $\leq$ environ 5,5).

Les courbes de neutralisation se déduisent de celles ayant trait aux solutions plus diluées, à l'aide de la formule 5 bis, compte tenu des variations des coefficients d'activité avec la force ionique et de K avec la concentration.

En solution M/10, la détermination de pH 1/2 donne l'activité des ions hydrogène à la demi-neutralisation, d'où :

$$K_1(K + 1) = 10^{-1,75}$$

Si l'on tient compte des coefficients d'activité des ions H^+ de l'ordre de 0,8, on voit que le produit $K_1(K + 1)$, rapporté aux concentrations au lieu des activités serait :

$$K_1(K + 1) = 10^{-1,65}$$

De toutes façons, les ions IO_4^- sont donc largement prédominants par rapport aux ions IO_6H_4^+ mais IO_6H_5 non dissocié est pratiquement du même ordre que IO_4^- .

- En milieu plus alcalin.

Les solutions plus ou moins neutralisées à la soude montrent un pH variable au cours du temps et on observe une précipitation progressive fonction de l'âge des solutions, de la température et du pH initial.

Par exemple, des solutions M/50 en acide periodique abandonnées 45 jours à la température du laboratoire ont précipité de façon importante entre pH 7 et 11 (valeurs initiales). La phase liquide, filtrée, a été titrée et son pH mesuré. En fonction du pH initial, les résultats se répartissent comme indiqué figure 22.

Entre pH 8,5 et pH 10,5 environ, les écarts avec une courbe régulière peuvent paraître importants ; ceci est dû au fait que nous sommes dans la région du second point d'équivalence, où les pH varient rapidement pour une faible variation d'ions Na^+ . On voit cependant que les solutions periodiques ne paraissent stables qu'en milieu acide ou en milieu très alcalin.

Nous avons donc essayé de faire une étude systématique de ce problème, après avoir remarqué tout d'abord :

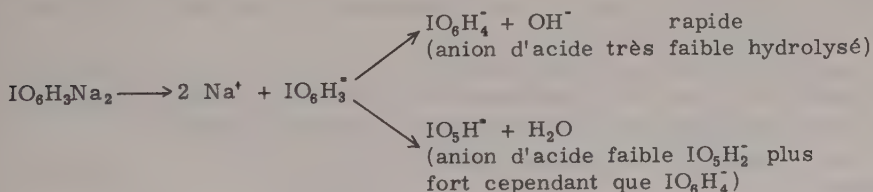
1/ qu'il ne s'agit pas d'une carbonatation du milieu ; le phénomène est le même pour des échantillons conservés à l'abri du CO_2 atmosphérique.

2/ qu'il ne s'agit pas d'une rupture d'équilibre ionique après cessation d'un retard à la cristallisation d'un periodate insoluble. Le sel qui se dépose a été isolé et analysé : il est composé strictement de $\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$.

L'addition de germes cristallins de ce sel aux solutions initiales ne modifie pas l'allure des variations en fonction du temps, toutes autres choses égales. L'apparition du précipité est d'ailleurs lente à température ambiante, et accélérée par une élévation de température. De plus, le pH ne varie que très peu avant que ce précipité apparaisse.

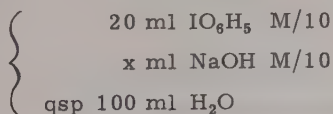
3/ que l'importance du précipité augmentait par addition d'ions Na^+ (addition de SO_4Na_2 ou ClO_4Na).

Cependant, le produit de solubilité de $\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$ ne semble pas être le seul facteur en jeu. En effet, le pouvoir oxydant de la solution surnageante (après centrifugation et décantation) d'une suspension de $\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$ augmente avec le temps de contact, avec une vitesse inhabituelle pour une simple dissolution. La variation du pH est bien dans le sens attendu :



Résultats :

A - Des solutions obtenues en mélangeant :



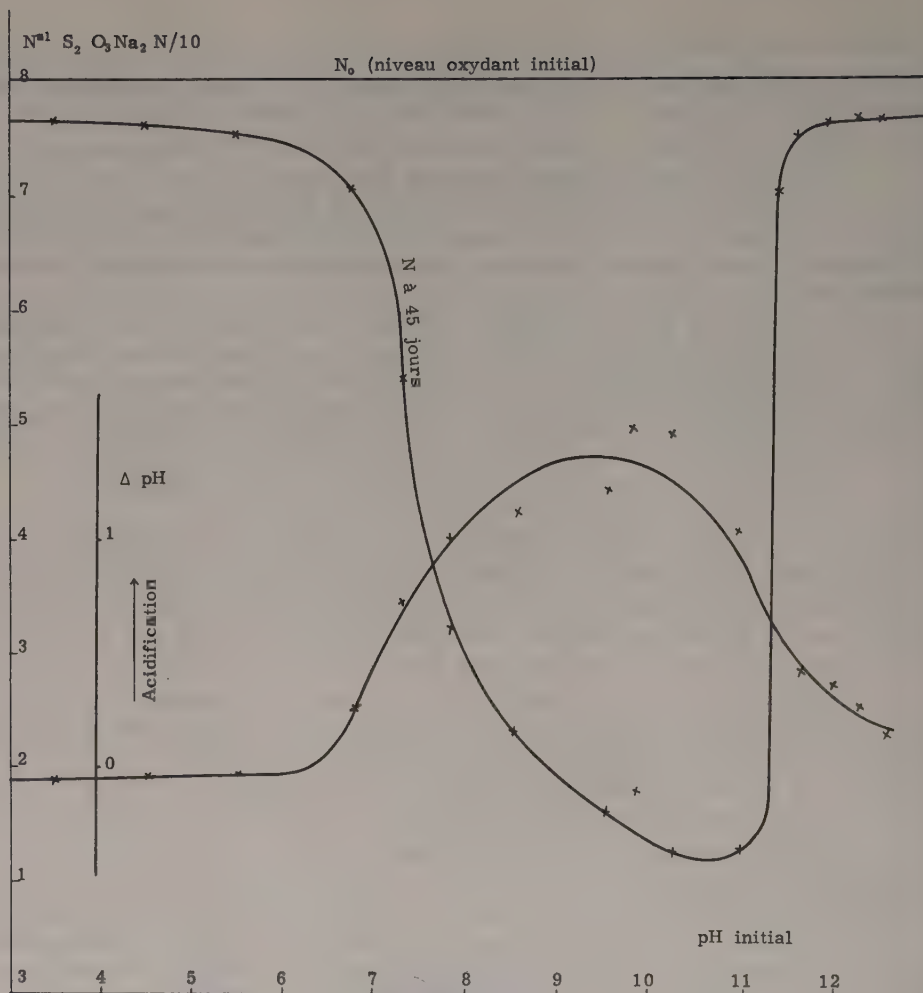


Figure 22

ont été abandonnées au repos à la température de 22°C, à l'abri de la lumière, pendant 1 mois et demi.

Les pH ont été mesurés chaque jour à la même heure, puis tous les 2 ou 3 jours. A la fin, les précipités ont été séparés, essorés, séchés sous vide (sans lavage pour éviter l'hydrolyse), pesés et analysés.

On a déterminé également la teneur en periodate de la solution surnageante.

L'évolution des pH est représentée figure 23.

Dans le tableau suivant, nous indiquons :

1 - la concentration relative S (en % de la concentration initiale) en fin de réaction (37 à 39 jours).

2 - le poids de précipité recueilli p.

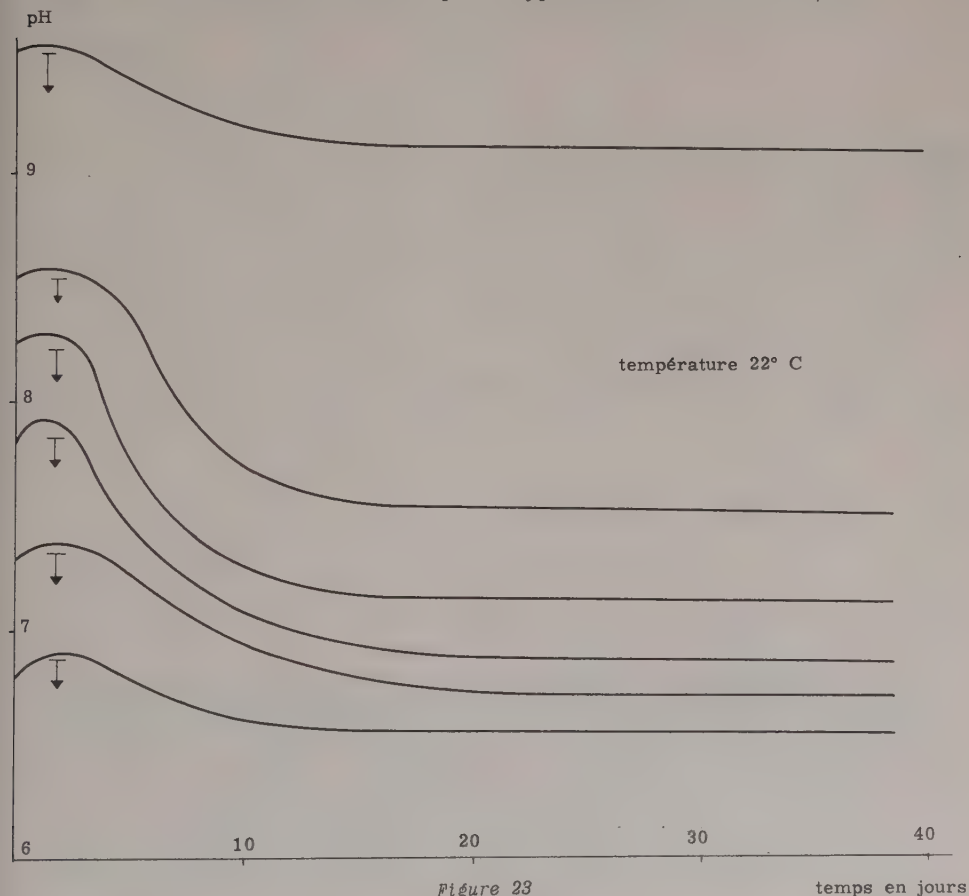
3 - le % de la concentration initiale que représente ce précipité : P.

4 - le bilan de l'analyse colonne S + colonne P(S + P) qui devrait être égal à 100 % ; le léger écart observé peut s'expliquer par les pertes sur les électrodes au cours des mesures de pH, les pertes au cours de l'essorage et les erreurs de mesure.

Tableau 1

pH initial	S %	p _g	P %	S + P
6,77	93,5	0,0194	3,5	97,0
7,29	71,5	0,1496	27	98,5
7,83	42,4	0,3130	56,5	98,9
8,24	26,5	0,3985	71,8	98,3
8,53	15,9	0,4570	82,5	98,4
9,52	21,2	0,4264	76,9	98,1

L'analyse des précipités a simplement consisté à doser sur une prise d'essai connue (50 mg) l'acide periodique par l'iodure de potassium en excès en milieu acide, et l'iode libérée par l'hyposulfite en solution N/10.



Le nombre trouvé constamment : 14,55 ml à 14,60 ml, correspond à 1 % près à $\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$ (PM = 272).

$$14,55 \cdot \frac{272 \text{ mg}}{80} = 49,47 \text{ mg}$$

$$14,60 \cdot \frac{272 \text{ mg}}{80} = 49,64 \text{ mg}$$

pour une prise d'essai de 50 mg.

B - Des solutions analogues aux précédentes, mais de pH initial 8,35, ont été maintenues à 18°C et à 58°C, soit en présence d'air, soit sous azote en flacons bouchés émeri et à l'abri de la lumière.

L'évolution du pH est reportée figure 24. On n'observe aucune influence de l'air (CO_2 atmosphérique). Dans cette zone de pH elle est d'ailleurs fort improbable. Par contre, on voit qu'une élévation de température accélère fortement la chute de pH et abaisse la limite atteinte.

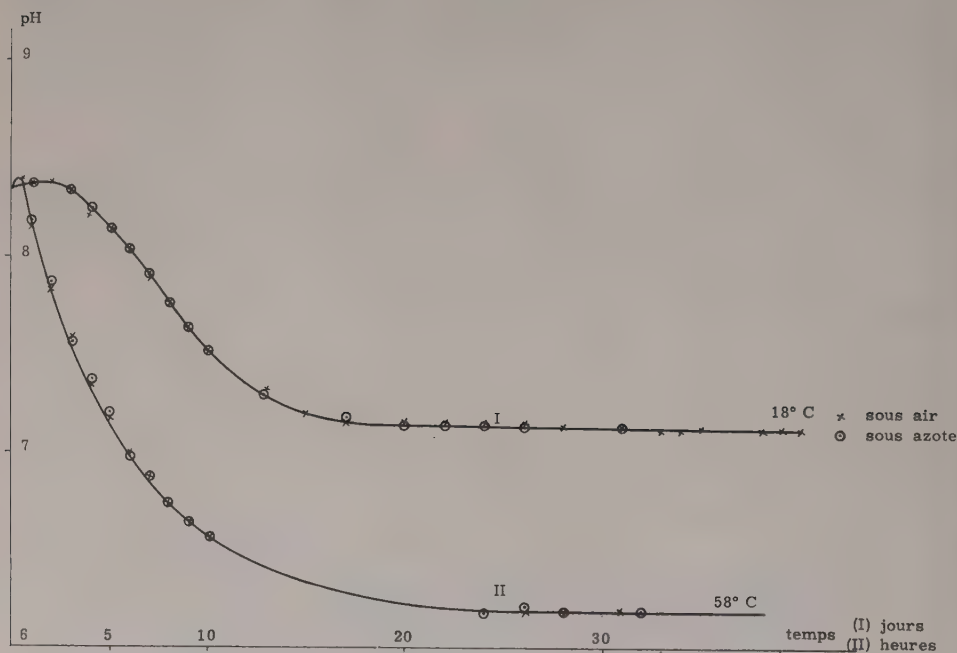


Figure 24

La concentration totale en acide periodique des solutions surnageantes, déterminée en milieu acide sur des parties aliquotes prélevées pour les déterminations de pH, diminue en fonction du temps de façon un peu semblable aux variations de pH. Cependant, représentée en fonction du pH de chaque prélèvement, elle ne lui est pas proportionnelle (fig. 25).

Là encore, le précipité recueilli, séché et pesé est stable à l'air et sous vide ; sa teneur en acide periodique correspond à la formule $\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$ (14,55 ml $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10 pour 50 mg de prise d'essai).

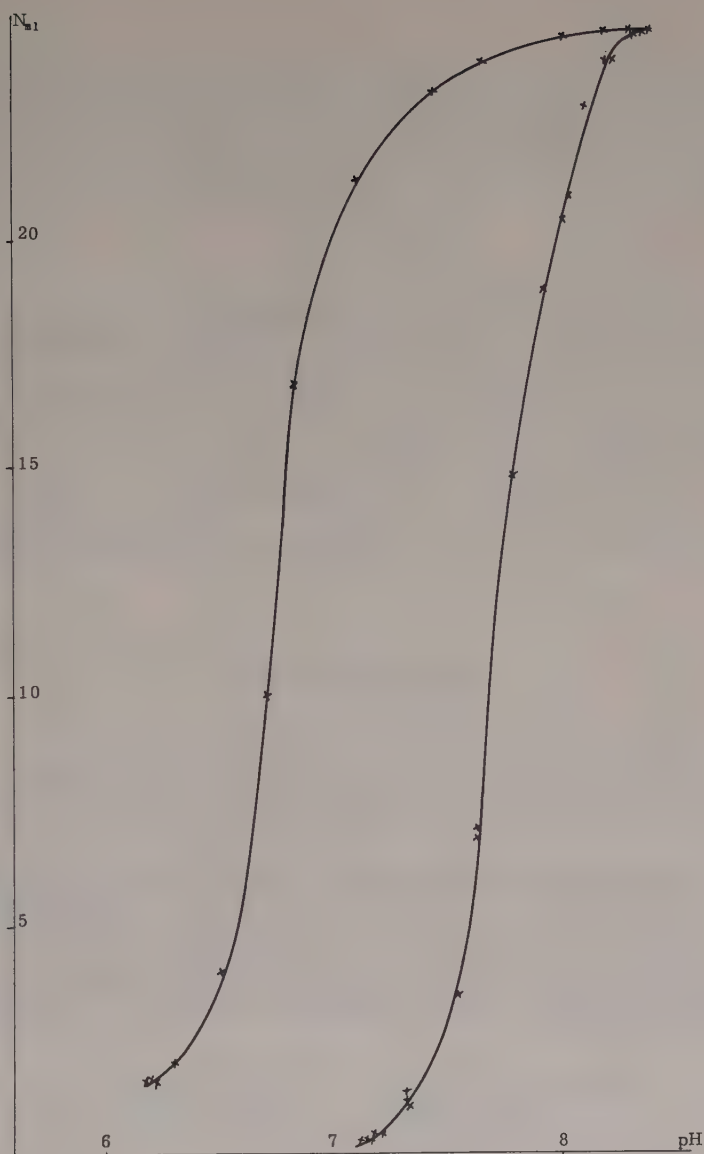


Figure 25

C - Solubilité de $\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$: Environ 1 g de paraperiodate (disodique) préalablement contrôlé a été broyé très finement au mortier et mis en suspension dans 50 ml d'eau distillée à la température choisie (22°C et 54°C) ; on a agité violemment pendant un temps déterminé et on a essoré sur verre fritté. Sur le filtrat, on a mesuré le pH et l'acide periodique dissous.

Les résultats sont représentés figure 26. La dissolution est progressive et lente, même à 54°. Le pH très alcalin diminue assez rapidement. L'hydrolyse possible du sel est donc compensée par l'apparition d'un anion plus acide que IO_6H_3^- .

A 54°C, l'évolution du pH est moins accentuée qu'à la température ambiante.

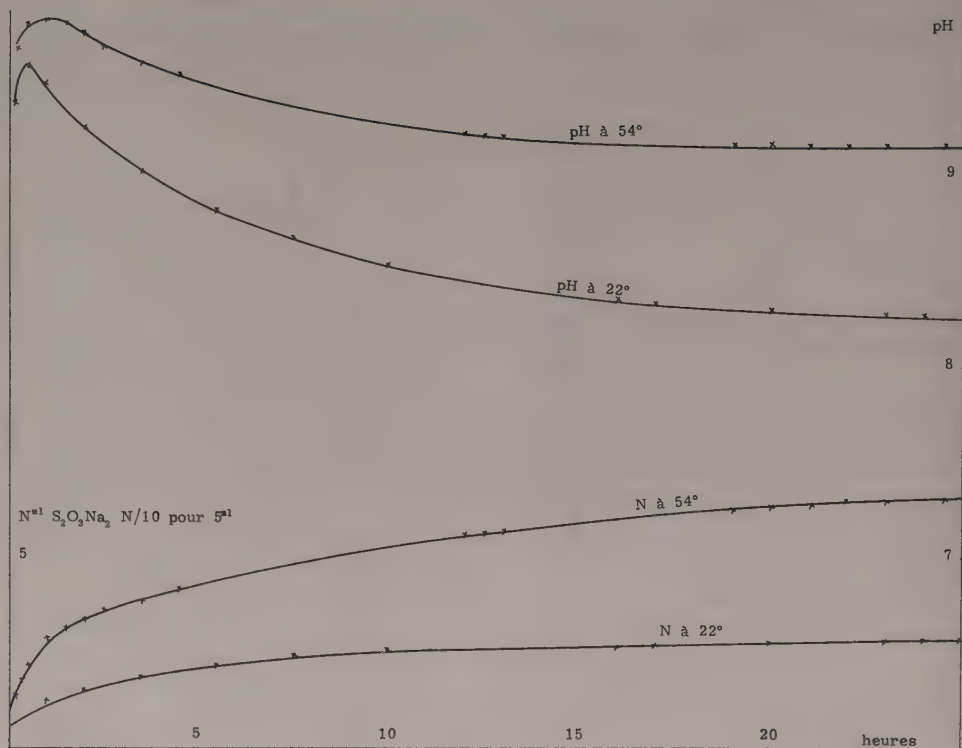
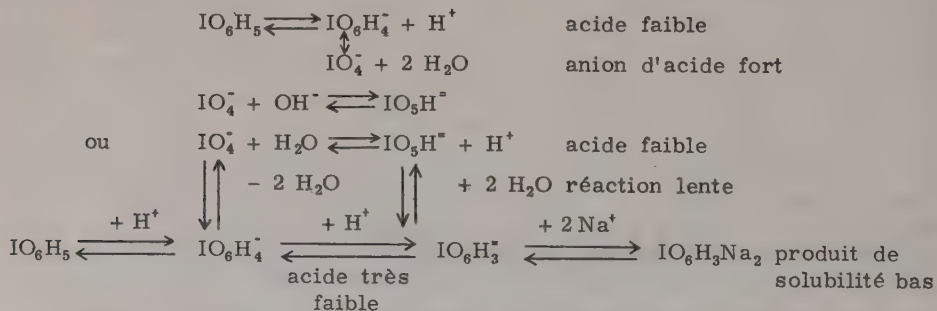


Figure 26

Discussion :

Nous avons interprété qualitativement ces résultats en admettant la coexistence de deux anions divalents periodiques IO_5H^- et IO_6H_3^- correspondant à des acidités différentes, donc à deux anions monovalents également distincts.

Nous généralisons donc ainsi ce que nous avons admis pour les solutions acides diluées, aqueuses et hydroalcooliques. Le schéma initial se complète donc de la façon suivante :



Toutes les réactions d'ionisation sont supposées rapides ; seul l'équilibre $\text{IO}_5\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_6\text{H}_3^-$ s'établit lentement.

Ce schéma est perturbé dans la région alcaline par l'hydrolyse des sels alcalins.

En l'absence de précipitation, l'hydratation de IO_5H^- en IO_6H_3^- ne change pas en principe l'électroneutralité de la solution ; en fait, comme IO_6H_4^- est un acide plus faible que IO_4^- , l'hydrolyse du paraperiodate est plus avancée et le pH augmente légèrement. C'est bien ce que l'on observe. Mais, au bout d'un certain temps, les concentrations de IO_6H_3^- et Na^+ atteignent des valeurs correspondant au produit de solubilité :

$$(\text{IO}_6\text{H}_3^-) (\text{Na}^+)_2 = \Pi$$

et le paraperiodate disodique précipite. La concentration en sodium de la solution diminue donc, et par suite, tout se passe (au point de vue évolution du pH) comme si l'on avait initialement ajouté de moins en moins de soude. La lenteur du phénomène ne correspond pas à la vitesse de précipitation en tant que telle, mais à celle de la transformation de IO_5H^- en IO_6H_3^- ; c'est pourquoi l'on obtient des courbes d'allure exponentielle, tout au moins au début de la précipitation. Ces résultats sont à rapprocher des observations de SYMONS et de SIEBERT rapportées précédemment et confirmées ici.

L'étude quantitative du problème conduit rapidement à des équations compliquées.

III - CONCLUSIONS

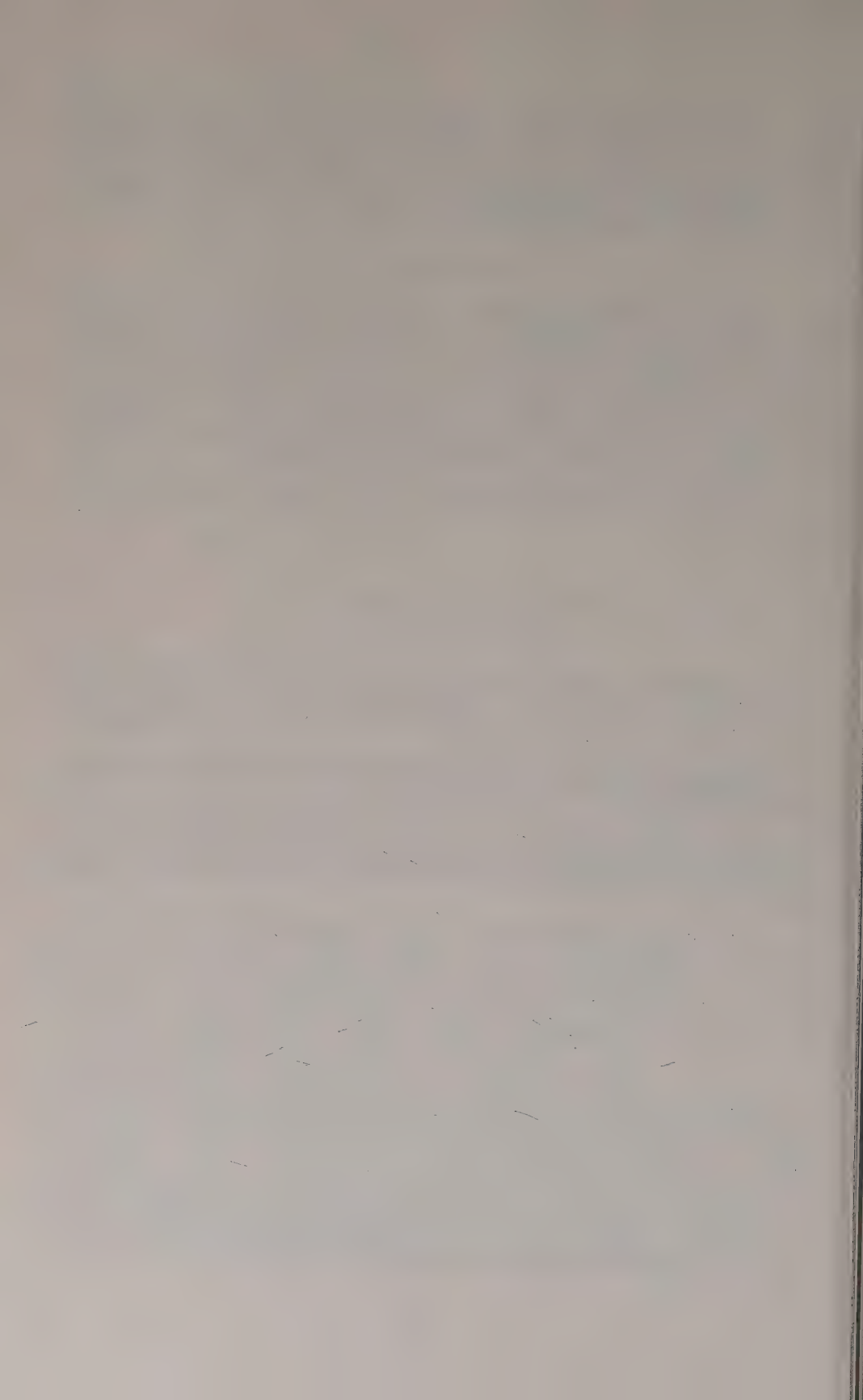
En solution aqueuse, nous devons donc penser que l'acide periodique existe simultanément à l'état non dissocié IO_6H_5 , à l'état d'ions monovalents IO_4^- et IO_6H_4^- et à l'état d'ions divalents IO_5H^- et IO_6H_3^- , en équilibre suivant le pH du milieu (et la force ionique).

Les ions trivalents n'apparaissent qu'en milieu très alcalin et sont fortement hydrolysés.

L'acide paraperiodique IO_6H_5 et a fortiori ses anions IO_6H_4^- et IO_6H_3^- sont des acides faibles et même très faibles, ce que l'on peut interpréter par le fait que leurs structures comportent de fortes liaisons hydrogène freinant l'émission des protons.

IO_4^- correspondrait à un acide fort ou relativement fort, dissocié totalement en solution 10^{-2} M. En fait, en milieu acide, IO_4^- est en équilibre avec IO_6H_5 par l'intermédiaire de son produit d'hydratation IO_6H_4^- . En milieu alcalin, il fixe OH^- en donnant l'anion IO_5H^- qui, surtout en présence d'un excès d'ions OH^- , s'hydrate en IO_6H_3^- . Celui-ci, correspondant à la très faible acidité de IO_6H_4^- , ne peut en effet exister qu'en milieu suffisamment alcalin.

La forte absorption ultraviolette au voisinage de $2230 \text{ \AA}$ est caractéristique de la structure octaédrique. En solution hydroalcoolique, la réaction d'hydratation de IO_4^- en IO_6H_4^- est freinée par la diminution de l'activité de l'eau. Il en serait vraisemblablement de même pour la transformation de IO_5H^- en IO_6H_3^- , mais celle-ci n'a pas été étudiée. Cependant, l'absorption ultraviolette indique que des structures octaédriques sont encore abondantes, et ceci d'autant plus que le titre alcoolique est plus élevé ; celles-ci doivent correspondre à des acides ou des anions periodiques dans lesquels l'éthanol a plus ou moins remplacé une ou deux molécules d'eau ; ces réactions d'échanges fourniraient des acides moins faibles que l'acide IO_6H_5 .



TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES
SUR LE MÉCANISME
DE L'OXYDATION PERIODIQUE

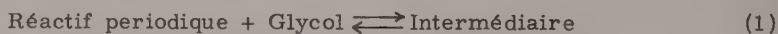
- I - INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT
- II - COMPETITION AVEC L'ACIDE BORIQUE
- III - RECHERCHES D'AUTRES FONCTIONS SENSIBLES A L'OXYDATION PERIODIQUE AVEC RUPTURE DE LA LIAISON C - C
- IV - CONSIDERATIONS THEORIQUES

Pour essayer de dégager les caractères fondamentaux de l'oxydation periodique, nous avons examiné l'influence de la constante diélectrique du milieu sur la réaction, l'hypothèse d'une compétition avec la complexation ou l'estérification des polyols par l'acide borique et les conséquences de cette supposition ; puis nous avons recherché si d'autres fonctions, dérivées de celles déjà connues comme réactives, étaient sensibles à l'oxydation par l'acide periodique. Enfin, nous avons tenté de faire rentrer dans une même explication théorique les divers résultats obtenus par les chercheurs antérieurs et par nous-même.

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT

Nous avons déjà indiqué que les vitesses de l'oxydation periodique pouvaient être abaissées en utilisant comme solvant des mélanges hydroalcooliques, hydroacétoniques ou hydroacétiques au lieu de l'eau seule. On est tenté de croire à une influence de la constante diélectrique du solvant sur la vitesse de réaction ; mais on ne doit pas négliger non plus les modifications que l'introduction d'un solvant organique peut apporter dans la structure du réactif periodique. C'est pour essayer de résoudre cette question que nous avons, dans la partie précédente, étudié les solutions hydroalcooliques d'acide periodique et que nous allons maintenant examiner l'influence de la richesse alcoolique du solvant sur la cinétique d'une oxydation periodique.

Nous avons vu que les cinétiques établies correspondent à une suite de réactions qu'on représente généralement ainsi :



Suivant l'encombrement stérique autour des fonctions hydroxylées, la réaction (2) limite ou non la vitesse d'ensemble de la réaction. L'oxydation du pinacol sera ainsi bimoléculaire (glycol bitertiaire) tandis que celle des glycols moins substitués sera apparemment du 1er ordre.

Par suite, nous avons choisi de suivre les cinétiques de l'oxydation simplement de l'éthylène glycol en fonction de la richesse alcoolique du solvant. En effet, nous pouvons ainsi séparer ce qui se rapporte aux différents stades de la réaction totale.

Nous avons suivi l'oxydation par spectrophotométrie différentielle de solutions periodiques $0,2 \cdot 10^{-4}$ M (cuve de 5 cm) en présence de concentrations (G) du glycol suffisamment en excès par rapport à l'acide periodique pour pouvoir être considérées comme constantes tout au long d'une même série d'expériences. Nous avons fait varier G de 10^{-3} M à $20 \cdot 10^{-3}$ M de sorte qu'au temps zéro le rapport Glycol/Periodate était de 50 (valeur minima) à 200. Dans ces conditions, en prenant les mêmes notations que les auteurs antérieurs :

k' = constante de vitesse du 1er ordre (par rapport à l'acide periodique total) pour l'ensemble de la réaction.

k = constante de vitesse du 1er ordre pour la décomposition de l'intermédiaire en produits cétoniques.

K = constante d'équilibre de l'intermédiaire avec l'acide periodique et le glycol.

On a, si l'équilibre (1) est effectivement réalisé :

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{G} + \frac{1}{k}$$

La densité optique de la solution (mesurée par rapport au témoin sans réactif periodique) étant proportionnelle à la concentration totale en acide periodique à l'instant t, on doit avoir :

$$\frac{dD}{D} = -k' dt$$

$$D = D_0 e^{-k't}$$

ou
$$2,3 \log \frac{D_0}{D} = k't$$

Nous avons donc tracé les courbes $D = f(t)$, à la longueur d'onde du maximum d'absorption, pour chaque valeur de la concentration en glycol G. Nous avons ensuite porté $1/k'$ en fonction de $1/G$. On obtient effectivement des droites dont la pente nous donne $1/kK$ et l'ordonnée à l'origine $1/k$. On peut donc en déduire k et K et reporter les valeurs obtenues en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du solvant.

Malheureusement, pour les mélanges riches en alcool (plus de 50 % d'éthanol en poids), la détermination de k (et par suite de K) est imprécise. Il semble cependant que les variations dans le solvant influencent assez peu k mais plus particulièrement la constante d'équilibre K. C'est donc la formation et l'équilibre du complexe intermédiaire qui dépendraient du solvant. La décomposition de cet intermédiaire en produits oxydés en serait à peu près indépendante et ne serait donc fonction que de la structure propre de cet intermédiaire.

Les résultats expérimentaux, à pH = 4,25 et à 22°C, sont indiqués dans le tableau ci-dessous et représentés sur les figures 27 à 32.

Ethanol % →	0	27,2	41,5	60,5	92,4
1/G	lmn/k'	lmn/k'	lmn/k'	lmn/k'	lmn/k'
1 000	8	32,30	142,0	900	-
500	4,67	16,70	71,5	440	1 950
200	2,17	7,25	31,0	185	770
100	1,57	3,82	19,2	85	430
50	1,26	2,82	8,7	10	230
$10^3 k'^{\text{sec}^{-1}}$	18,5	16,7	13	≈ 10	≈ 10
$K^{\text{mole}^{-1}}$	127	32	10,5	≈ 1	≈ 0,02
ε	80,3	66	55,5	43,9	28,0

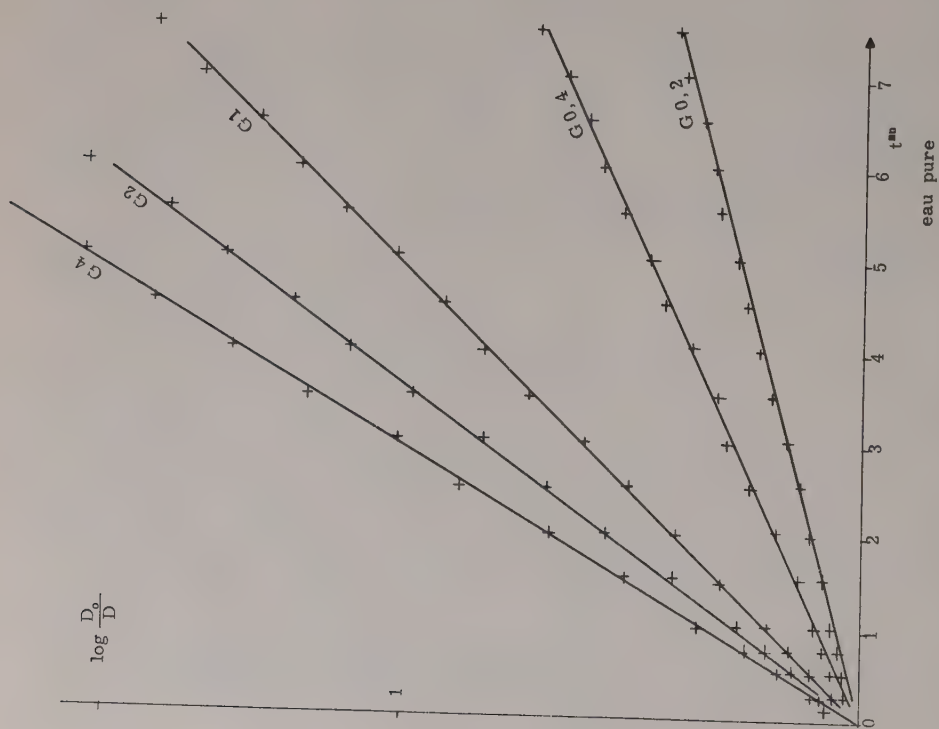


Figure 27

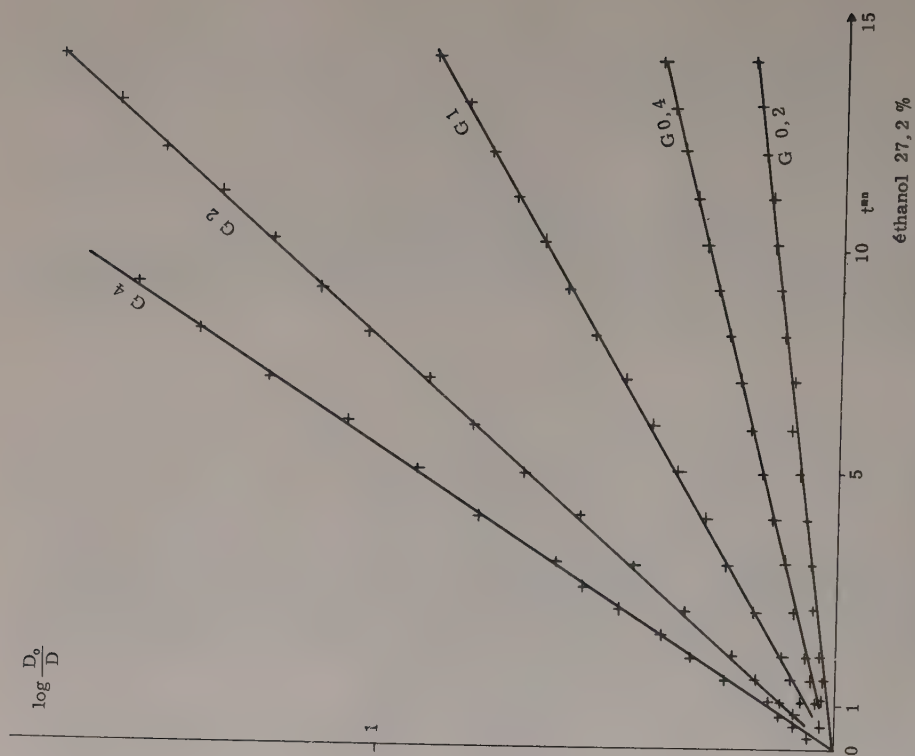


Figure 28

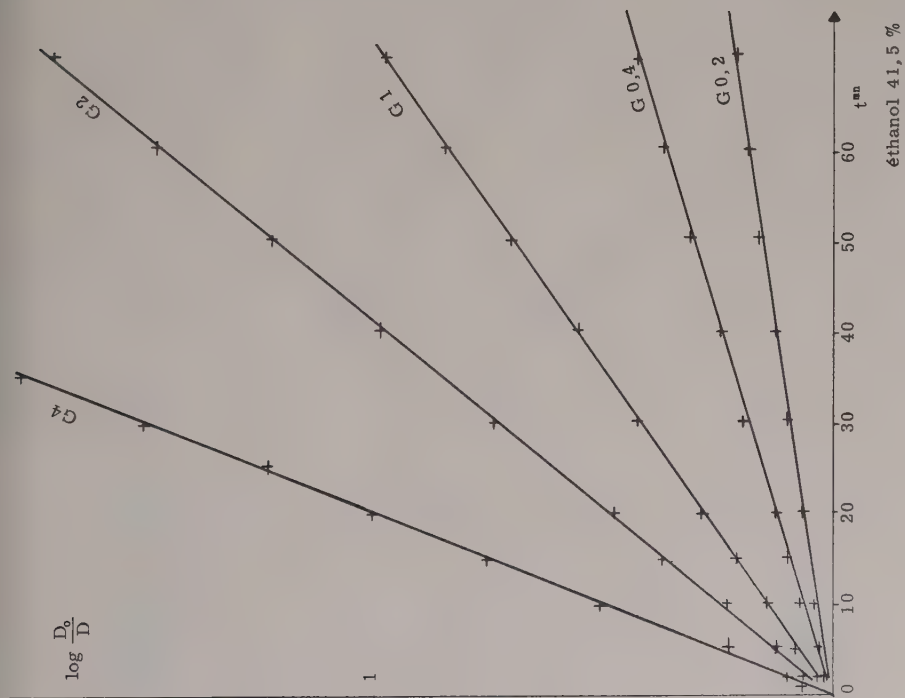


Figure 29

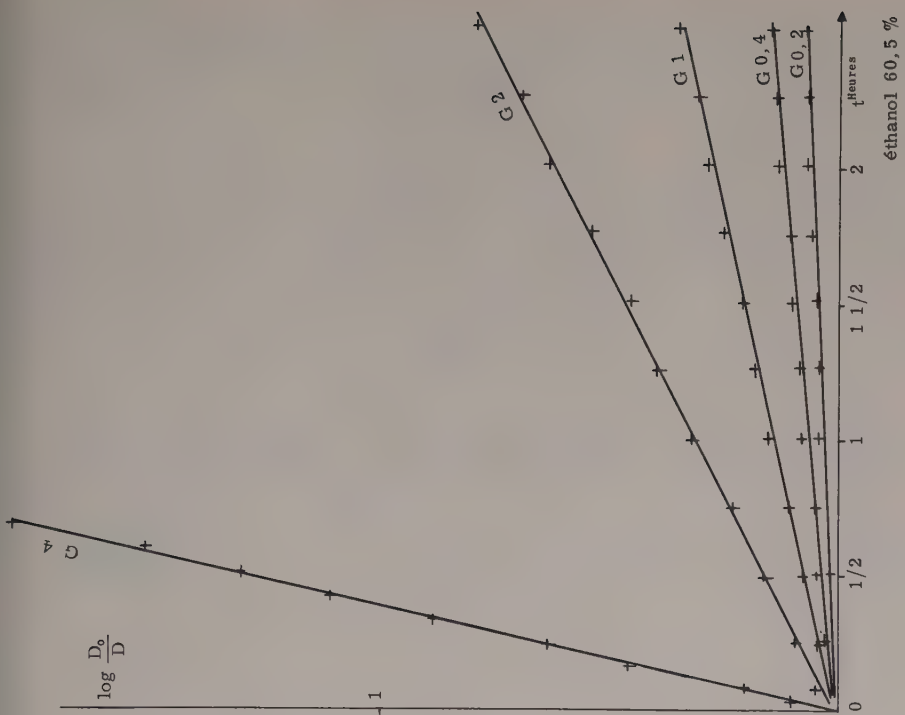


Figure 30

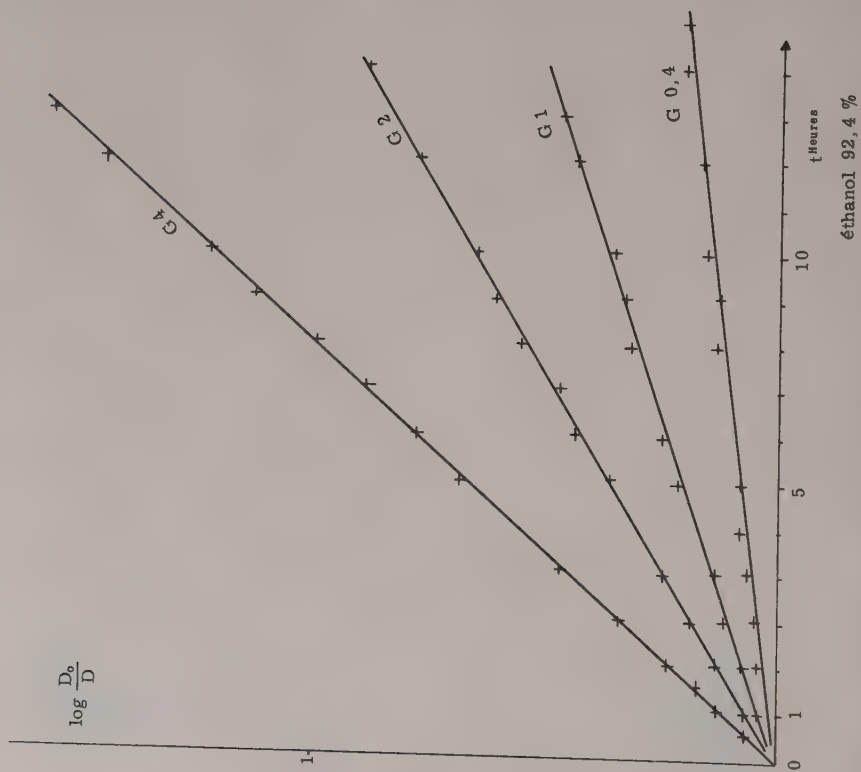


Figure 31

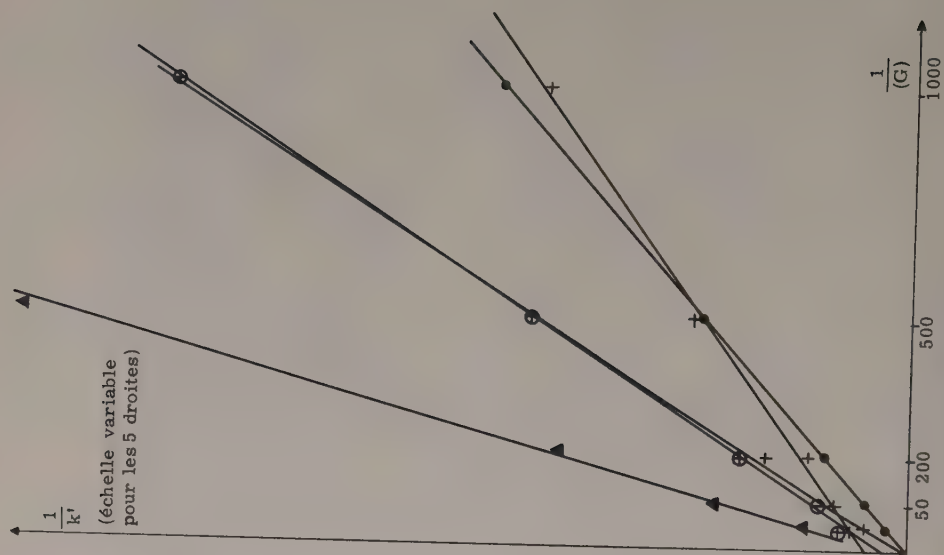


Figure 32

Sur la figure 33, on a porté $\log K$ en fonction de $\frac{10^3}{\epsilon}$. On voit qu'on a sensiblement la relation :

$$\log K = - \frac{200}{\epsilon} + A$$

ce qui signifie que la variation d'enthalpie libre au cours de la formation de l'intermédiaire serait à peu près inversement proportionnelle à la constante diélectrique du solvant. Il y a donc lieu de penser qu'il s'agit là d'une réaction ion - dipôle où les forces d'origine électrostatique sont prédominantes. La variation d'enthalpie libre est d'ailleurs faible :

$$\text{Log } K = - \frac{\Delta G}{RT} = 2,3 \log K$$

- ΔG est maximum dans l'eau et n'y atteint pas 3 K cal/mole, c'est-à-dire est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison hydrogène moyenne.

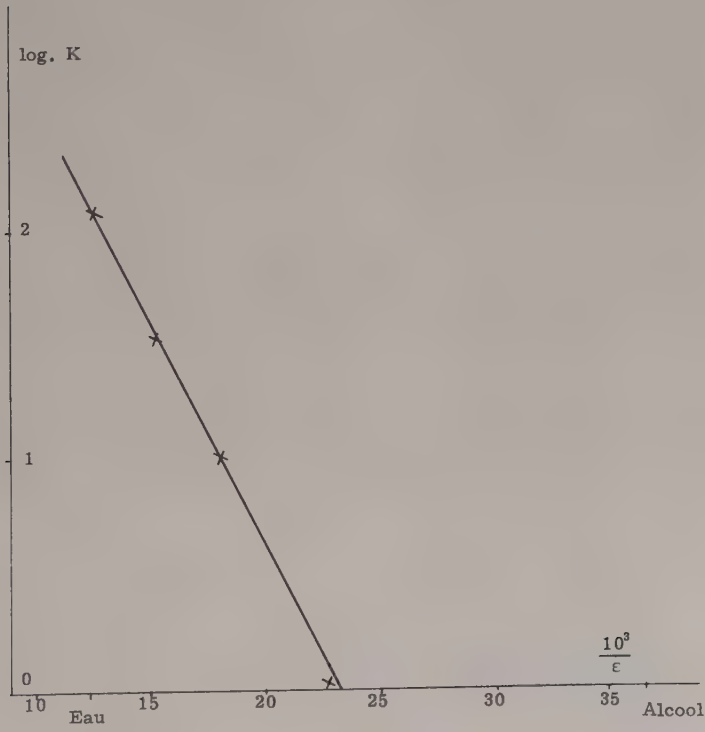


Figure 33

COMPÉTITION AVEC L'ACIDE BORIQUE

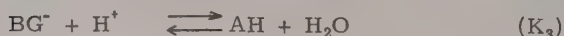
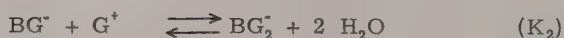
A) GLYCOLS α -

Le point de départ de la découverte de MALAPRADE a été la recherche d'une exaltation de l'acidité periodique par les glycols, comparable à celle observée avec l'acide borique. Depuis, on a souvent invoqué le fait que l'acide borique pouvait être estérifié en solution aqueuse par des polyols de stéréochimie convenable pour justifier une structure diester cyclique du composé intermédiaire dans la réaction de l'acide periodique sur ces glycols.

COURTOIS et ses élèves n'ont jamais trouvé de compétition entre les acides borique et periodique vis à vis des glycols et auraient même plutôt observé parfois un accroissement de la vitesse d'oxydation periodique quand celle-ci a lieu en présence de borates. Mais ils n'ont pas rapporté les résultats d'une étude systématique de ce problème, et, très aimablement, Mr. le Professeur COURTOIS nous a encouragée à poursuivre celle-ci.

Dans une première approche de la question, nous avons mis en concurrence vis à vis du glycérol de l'acide borique et de l'acide periodique. Ce polyol, employé couramment pour exalter l'acidité borique, devait, pensions-nous, former des complexes boratés assez stables pour freiner l'oxydation periodique bien que celle-ci soit rapide en milieu acide.

Ce premier travail, dont les résultats ont été publiés par ailleurs, ne nous a pas donné de résultats convaincants, mais c'est lui qui nous a conduite à l'étude plus détaillée du réactif periodique et de l'oxydation periodique qui fait l'objet de notre thèse. En présence de polyols, l'acide borique peut former des complexes suivant les réactions :



L'anion BG_2^- correspond à un acide (beaucoup plus fort que BO_3H_3 et AH) qui peut être considéré comme totalement dissocié.

Les proportions de glycol (et d'acide borique) complexé sous une forme ou sous une autre peuvent donc être calculées connaissant les concentrations

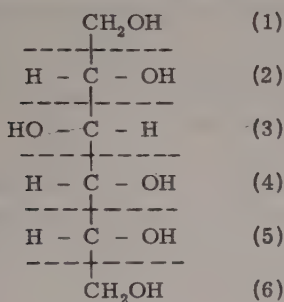
initiales d'acide borique et de glycol en présence, le pH des solutions et les constantes d'équilibre K_0 , K_1 , K_2 , K_3 . Pour que nous puissions espérer déceler une compétition quelconque entre l'acide borique et l'acide periodique au cours de l'oxydation, il est nécessaire que les stabilités des complexes boratés et periodique ne soient pas trop éloignées.

Or, pour la plupart des glycols, les constantes K_1 , K_2 sont de l'ordre de 10^{-9} . Pour le glycérol, elles atteignent 10^{-8} environ, ce qui est a priori encore trop faible d'après notre première étude. Nous avons choisi finalement le D (-) sorbitol pour lequel on a :

$$K_1 = 3,7.10^{-6} \quad , \quad K_2 = 2,11.10^{-4}$$

ce qui est parmi les valeurs les plus élevées des constantes d'équilibre des complexes boratés.

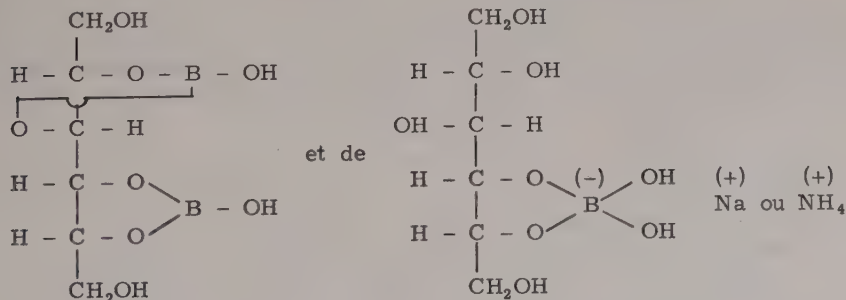
Par contre, si l'on gagne plus de mille fois sur les constantes d'équilibre avec le sorbitol par rapport aux diols simples, on a affaire à un hexitol



D (-) Sorbitol

dont le mode de dégradation par l'acide periodique est complexe. SCHWARTZ a admis que la rupture principale intéressait les carbones 3 et 4, mais GUERNET a montré qu'il faut également tenir compte d'une scission 2 - 3 et qu'en outre les hexitols sont attaqués à partir de leurs extrémités. De plus, tout se passe comme si l'acide periodique poursuivait plus rapidement la dégradation des produits formés au cours des premières oxydations.

Pour nous affranchir, dans la mesure du possible, des difficultés pouvant résulter de cette multiplicité de réactions periodiques, nous avons fait agir l'acide periodique sur un excès de sorbitol (Sorbitol/PI = 5 - 10 - 25 - 50 - 100 et 250). En effet, GUERNET a montré dans sa thèse que plus le rapport Sorbitol/Acide Periodique est élevé, plus le pourcentage d'action entre deux fonctions alcools secondaires est lui-même élevé. Or, ce sont ces dernières surtout qui interviennent également dans les complexes boratés. BRENNER en particulier a breveté la préparation de :



En outre, on peut penser que les diverses étapes de l'oxydation periodique se traduiront, sur les courbes cinétiques, par des courbes de pentes très différentes.

Enfin, nous aurions voulu nous placer dans des conditions de pH où la formation des complexes boratés est favorisée. Malheureusement il s'agit de pH alcalins. Or, dans ce domaine, d'une part l'acide periodique évolue (voir seconde partie), et d'autre part l'oxydation du sorbitol est très ralentie. Nous avons finalement dû nous limiter à des pH inférieurs à 8,04, ce qui cependant est largement suffisant pour observer normalement la formation des complexes boratés. Les pH étaient fixés par des tampons phosphatés M/15.

Pour réaliser à la fois un excès de borate par rapport au sorbitol, et un excès de celui-ci par rapport à l'acide periodique, nous avons là encore utilisé la méthode spectrophotométrique différentielle au maximum d'absorption du periodate au pH choisi. Les solutions $0,2 \cdot 10^{-4}$ M d'acide periodique étaient examinées en cuve de 5 cm par opposition aux solutions sans acide periodique.

En milieu alcalin, l'absorption des solutions periodiques (sans sorbitol) évolue, diminue par vieillissement. Nous en avons tenu compte en comparant la densité optique mesurée au temps t à la densité optique d'une solution periodique de même pH et de même âge mais sans sorbitol. Nous avons vérifié également que la présence de borate n'influait pas la vitesse de vieillissement.

Pour éviter l'influence photochimique d'une trop longue exposition aux rayons ultraviolets (certaines expériences ont porté sur 25 heures), surtout sensible d'ailleurs sur l'acide iodique formé, les cuves remplies des solutions actives n'étaient placées sur le spectrophotomètre que pendant la durée nécessaire à la mesure de la densité optique. Le reste du temps, elles étaient maintenues à l'obscurité et à température constante (22°C).

- En milieu alcalin ($\text{pH} \approx 8$), l'oxydation du sorbitol semble procéder suivant deux lois exponentielles successives ; la première très lente, difficilement mesurable avec précision, dure à peu près une heure ; puis pendant 6 à 8 heures la réaction est beaucoup plus rapide. Au-delà les mesures sont trop imprécises et trop peu reproductibles pour pouvoir conclure.

- En milieu acide ($\text{pH} \approx 5$ à 6), l'oxydation periodique, au moins jusqu'à 66 % de la réaction totale, suit une loi cinétique du même type que celle pour l'éthylène glycol. On peut donc penser qu'elle n'intéresse alors que le sorbitol et un seul mode d'attaque.

Les résultats expérimentaux ne nous ont pas permis de conclure à une compétition entre l'acide borique et l'acide periodique. Les divers points obtenus, en présence ou non d'acide borique, se placent exactement sur les mêmes courbes, à la précision des mesures près, quelles que soient les conditions opératoires.

A titre d'exemples, nous reproduisons (fig. 34-35) les résultats à $\text{pH} = 5,10$ et ceux à $\text{pH} = 8,04$.

A posteriori cette conclusion ne nous surprend pas cependant, mais il était impossible de la prévoir à l'avance.

En effet en milieu acide, la cinétique observée conduit à admettre la formation d'un intermédiaire glycol-periodate dont la constante d'équilibre avec le sorbitol et l'acide periodique serait :

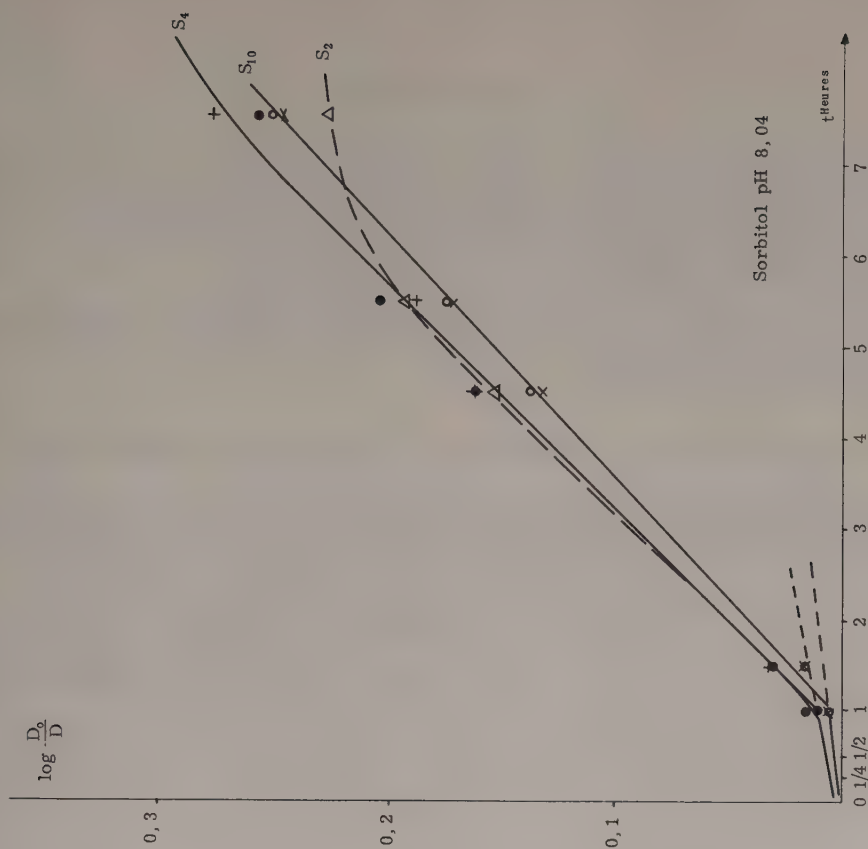


Figure 34

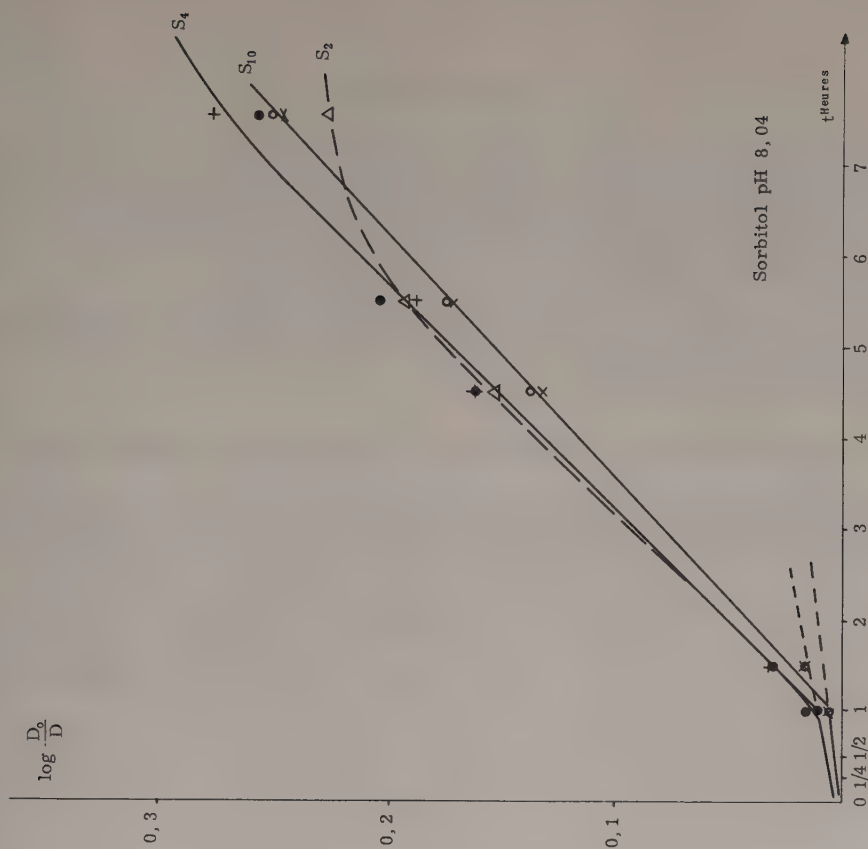


Figure 35

$$K \simeq 450 \text{ à } 500 \text{ mole}^{-1}$$

En milieu alcalin, la pente des droites $\log D_0 - \log D = f(t)$ est sensiblement constante (dans les 2 régions intéressées) et ne dépend pas (ou très peu) de la concentration initiale en sorbitol et en borate. Donc, si un complexe sorbitol-periodate s'est formé, c'est un complexe parfait ($K = \infty$). On voit donc que, dans tous les cas, l'acide borique n'aurait pu déplacer le sorbitol de ces complexes.

Nous aboutissons donc à un résultat négatif, mais on ne peut rien en déduire quant à la nature même du complexe glycol-periodate, si celui-ci est une véritable entité chimique.

B) AUTRES COMPOSES COMPLEXANT OU ESTERIFIANT L'ACIDE BORIQUE -

Certains glycols β forment avec l'acide borique des complexes ou des esters peu hydrolysés en solution aqueuse. Cependant FLEURY, entre autres, a montré que ces polyols ne sont pas oxydés par l'acide periodique.

Nous n'avons pas pu oxyder les complexes de la pentaérythrite et de l'acide borique par les periodates. Les constantes correspondantes sont parmi les plus élevées du groupe : $K_1 = 1,54.10^{-7}$ et $K_2 = 7,10.10^{-7}$ (comparer avec $1,02.10^{-8}$ et $2,64.10^{-8}$, valeurs homologues pour les complexes glycéro-boriques).

De même, la triéthanolamine n'est pour ainsi dire pas oxydée par l'acide periodique et on n'observe effectivement aucune différence en opérant sur la triéthanolamine pure ou en présence d'acide borique.

Le borate d'hexylène glycol (préparé facilement à partir de l'acide borique et du glycol par entraînement azéotropique de l'eau avec le xylène) est suffisamment stable pour pouvoir être recristallisé dans l'eau avec un rendement de l'ordre de 40 %. En solution aqueuse il n'est pas oxydé par le réactif periodique ; l'hexylène glycol non plus.

Nous pouvons donc conclure que, si les exigences stériques sont les mêmes pour l'oxydation periodique et l'estérification par l'acide borique ou la formation de complexes avec les borates, on ne constate cependant :

- ni compétition entre les deux réactions possibles quand on met en présence un glycol, l'acide periodique et l'acide borique.

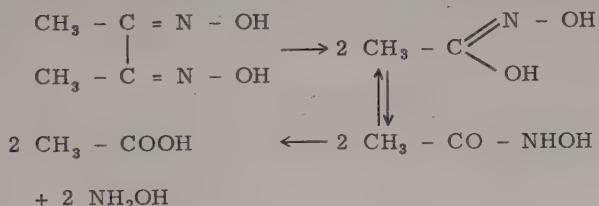
- ni oxydation des complexes ou esters boriques même si ceux-ci ne sont que partiellement hydrolysés.

RECHERCHE D'AUTRES FONCTIONS SENSIBLES A L'OXYDATION PERIODIQUE AVEC RUPTURE DE LA LIAISON C-C

Les α dicétones sont oxydées par l'acide periodique avec rupture de la liaison centrale C - C. Nous avons recherché si cette réaction subsistait chez certains dérivés fonctionnels de ces dicétones.

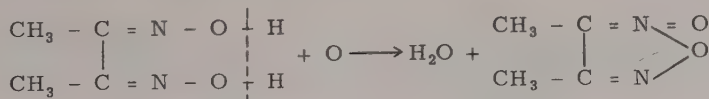
A) DIMETHYL GLYOXIME -

Si la dégradation periodique d'une glyoxime est possible, elle devrait conduire aux acides hydroxamiques, ou à leurs produits d'hydrolyse ou d'isomérisation. Par exemple on pourrait s'attendre à :



et l'hydroxylamine pourrait être oxydée à son tour, surtout en milieu alcalin.

Mais on peut envisager également l'oxydation de ces glyoximes en furoxanes par simple déshydrogénation :



Il n'y a pas alors scission de la liaison C - C, contrairement à ce qui se passe dans l'oxydation du diacétyle.

La diméthylglyoxime est très peu soluble dans l'eau, sauf en milieu très alcalin. Par contre, elle est soluble dans l'alcool. Malheureusement dans les deux cas l'oxydation periodique est en général très ralentie.

Nous avons préféré travailler en milieu sensiblement neutre ou peu alcalin et en solution presque saturée en suivant la disparition de l'acide periodique par dosage chimique (revenir en milieu SO_4H_2 , IK et thiosulfate N/100). Nous avons mélangé :

1 ml d'acide periodique $1,895.10^{-2}$ M

10 ml de diméthylglyoxime $0,25.10^{-2}$ M

9 ml soit d'acétate de sodium M/5 (pH final 6,3)

soit de tampon phosphate de sodium M/15 (pH final 8,0)

L'acide periodique était dosé au temps 0, puis tous les $1/4$ d'heures. La réaction totale dure environ 3 heures. Elle est effectivement bimoléculaire comme le montrent les résultats obtenus reportés sur la figure 36 (a et b, concentrations initiales d'acide periodique et de diméthylglyoxime) : les points expérimentaux s'alignent bien sur des droites passant sensiblement par l'origine.

Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence avec certitude la formation d'acide hydroxamique dans ces expériences : la diméthylglyoxime non détruite complexe également les métaux en donnant des colorations voisines de celles indiquées pour l'acide hydroxamique.

Nous avons donc cherché à oxyder la diméthylglyoxime par un excès d'acide periodique à pH = 8. L'oxydation d'une molécule de diméthylglyoxime consomme 1 seul atome d'oxygène, c'est-à-dire ramène une molécule d'acide periodique à l'état d'acide iodique.

La recherche des acétates a été négative. Celle de l'acide hydroxamique par le chlorure ferrique aussi bien que par l'acétate de cuivre ne permet pas non plus de conclure, la solution étant trop diluée. Nous avons donc préparé de l'acide hydroxamique à partir d'acétate d'éthyle et d'hydroxylamine d'une part, du furoxane par oxydation de la diméthylglyoxime avec de l'hypochlorite de sodium d'autre part. Les diverses solutions, à pH = 8, ont été examinées au spectrophotomètre.

Le spectre UV de la diméthylglyoxime en solution 4.10^{-4} M présente un maximum au voisinage de $2210 \text{ \AA}$ (courbe I de la figure 37). Après oxydation par l'hypochlorite de sodium, l'absorption diminue et le maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}} \simeq 2160 \text{ \AA}$) courbe II de la figure 37).

En admettant que le rendement de la synthèse de l'acide acétohydroxamique soit quantitatif, le spectre d'une solution 4.10^{-4} M de cet acide dans le même tampon phosphate (pH = 8,04) est représenté par la courbe III de la figure 37.

Ces spectres ne sont donc utilisables que dans une région où l'acide periodique absorbe également. Pour éliminer cette difficulté, nous avons oxydé pendant 3 heures la diméthylglyoxime par l'acide periodique en excès (solution 10^{-2} M dans tampon phosphate M/15 de pH = 8,04). Puis 1 ml a été acidifié par 0,2 ml d'acide perchlorique N/1 ; l'excès d'acide periodique a été détruit par une goutte de glycérol. En milieu acide en effet, l'oxydation periodique du glycérol est très rapide. Après 10 minutes de contact, on a complété à 25 ml avec le tampon phosphate. Le pH final était de 7,92. Pour tracer le spectre de cette solution, de concentration 4.10^{-4} M en diméthylglyoxime oxydée par l'acide periodique, nous l'avons opposée, sur la voie référence, à une solution obtenue de la même façon sauf que nous sommes partis de 1 ml de tampon phosphate pur au lieu de la solution de diméthylglyoxime oxydée. De cette façon les produits d'oxydation du glycérol ne devaient pas intervenir dans le spectre obtenu. Celui-ci est représenté par la courbe IV de la fi-

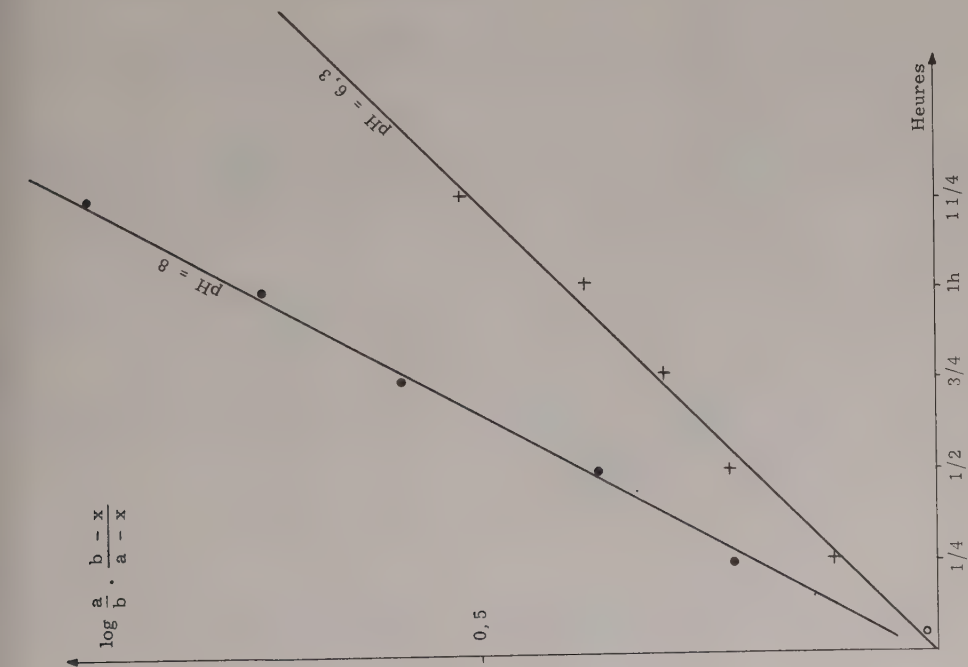


Figure 36

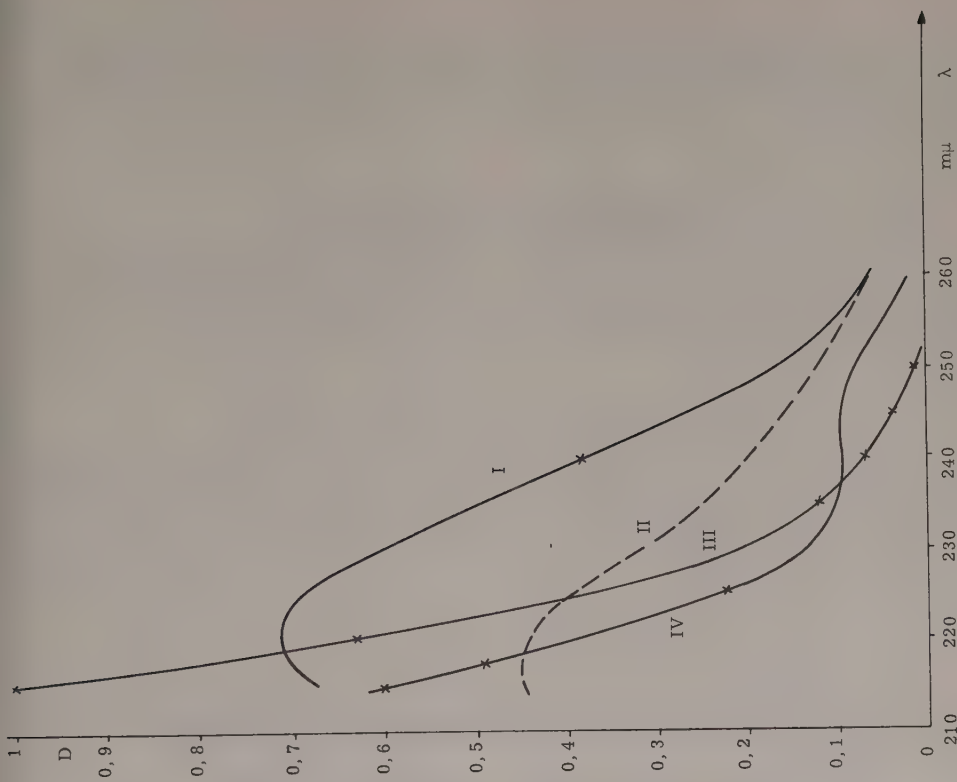


Figure 37

gure 37. On voit que les spectres III et IV sont presque homothétiques et nous pensons pouvoir conclure que l'oxydation periodique de la diméthylglyoxime, dans ces conditions, se fait au moins en grande partie à l'état d'acide hydroxamique.

B) CHLORHYDRINES DU GLYCEROL -

La dichlorhydrine $\alpha\alpha'$ du glycérol, redistillée sous pression réduite, a été opposée en solution 10^{-2} M, à de l'acide periodique 10^{-2} M, en milieu pH = 4,25. Dans ces conditions, le glycérol lui-même est oxydé en quelques minutes. La dichlorhydrine n'a pas été oxydée en 6 heures.

Témoin : 15,15 ml $S_2O_3Na_2$ N/100

Echantillons testés : 15,15 ml $S_2O_3Na_2$ N/100

Dichlorhydrine $\alpha\alpha'$ du glycérol : PE = 64° sous 12 mm : $CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl$.

La monochlorhydrine β du glycérol présente la disposition inverse des Cl et OH :



Dans des essais identiques aux précédents, on a observé une oxydation de 10 % en 6 heures. Craignant qu'il s'agisse en fait d'une lente hydrolyse de la chlorhydrine suivie de l'oxydation du glycérol formé, nous avons fait l'expérience suivante :

1/ oxydation de 48 heures de la monochlorhydrine dans les conditions précédentes (pH = 4,25, $t = 20^\circ C$, $c = 10^{-2}$ M).

2/ simultanément la même solution aqueuse de chlorhydrine est conservée 48 heures à la même température, puis additionnée d'acide periodique 10 minutes avant le dosage final.

Dans ces conditions, s'il s'agit uniquement d'une hydrolyse suivie de l'oxydation du glycérol formé, (ou de la présence improbable de glycérine dans la monochlorhydrine redistillée employée) on doit trouver sensiblement la même consommation d'acide periodique dans les deux essais, puisqu'en 10 minutes le glycérol serait totalement oxydé et la monochlorhydrine pratiquement pas du tout.

Effectivement, on trouve que 95 % de l'acide periodique consommé dans l'oxydation apparente de la monochlorhydrine β du glycérol correspond en fait à l'oxydation du glycérol libéré par hydrolyse de la chlorhydrine.

Les esters chlorhydriques du glycérol sont donc aussi insensibles à l'oxydation periodique que R. PARIS l'avait démontré pour les esters phosphoriques, bien que l'encombrement stérique des fonctions esters soit moins défavorable dans nos expériences.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Toutes les études cinétiques de l'oxydation periodique sont compatibles avec l'hypothèse de la formation entre les réactifs d'un intermédiaire qui se décompose ensuite en produits oxydés. Mais celui-ci est plus ou moins stable. Dans le cas le plus favorable, il est en équilibre avec ses générateurs et les produits oxydés. Nous avons montré que, pour l'éthylène glycol, la variation d'enthalpie libre correspondante était de l'ordre de 3 Kcal/mole, donc relativement faible.

Nous avons vu comment BUIST et ses collaborateurs imaginaient la formation de cet intermédiaire :

l'un des hydroxyles attaquerait l'iode, puis il y aurait fermeture rapide d'un cycle plus ou moins gauche (sans tension).

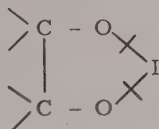
Cette hypothèse nous paraît cependant insuffisamment générale pour rendre compte des faits observés.

Par exemple, elle ne peut pas s'appliquer directement à l'oxydation des composés méthyléniques, qui commence par une attaque du CH_2 activé.

De plus, de nombreux auteurs ont souligné la nécessité de modifier le schéma proposé en supposant une attaque arrière des atomes de carbone, porteurs des hydroxyles, au lieu d'une attaque directe des hydroxyles par l'iode (TAYLOR ; DIMLER et collaborateurs ; KLOSTERMAN et SMITH ; etc.).

Enfin, la formation d'un monochélate primaire par attaque $\text{OH} \longrightarrow \text{I}$ et la fermeture du cycle nous paraît être trop purement quantique (recouvrement d'orbitales) pour être aussi sensible aux changements de constante diélectrique du milieu que nous l'avons précisé dans le cas de l'éthylène glycol.

Dans le complexe intermédiaire cyclique :



rien a priori ne justifie le réarrangement électronique qui conduit à la rupture simultanée des liaisons $\text{C} \begin{smallmatrix} | \\ \vdots \\ | \end{smallmatrix} \text{C}$ et $\text{O} \begin{smallmatrix} | \\ \vdots \\ | \end{smallmatrix} \text{I} \begin{smallmatrix} | \\ \vdots \\ | \end{smallmatrix} \text{O}$. En effet, l'iode a sensiblement la même électronégativité que le carbone (2,5 dans l'échelle de PAULING). Les cycles des cétales glycoliques, en tous points analogues au cycle précé-

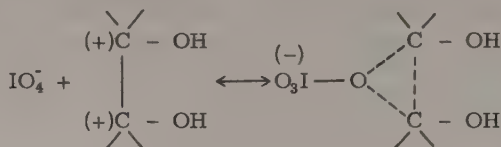
dent, sont au contraire particulièrement stables. Dans le cas des esters de l'acide borique, ces cycles sont instables, mais cette instabilité provient d'une structure très particulière de l'atome de bore.

Il nous semble que le caractère essentiel commun à toutes les oxydations périodiques décrites jusqu'ici est le suivant :

{ attaque, principalement électrostatique, au }
 { moins à l'origine, d'un carbone fortement }
 { positif par un ion périodique. }

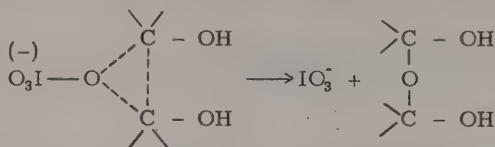
- Il y a rupture d'une liaison C - C lorsque les deux atomes de carbone intéressés sont eux-mêmes tous deux, dès le départ, appauvris en électrons, donc porteurs de charges positives.

On pourrait donc représenter la formation de l'état intermédiaire de la façon suivante :

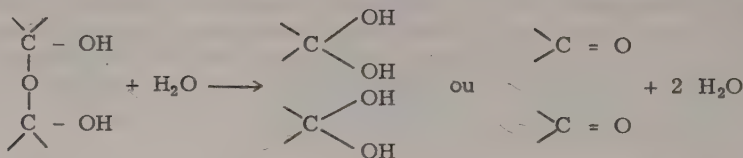


Toutes les liaisons C - C rompues par l'acide périodique sont en effet établies entre deux atomes de carbone positifs. Ce sont donc des liaisons déjà affaiblies par l'énergie de répulsion entre ces deux ions de même signe. L'attaque doit se faire du côté opposé aux hydroxyles polarisés négativement.

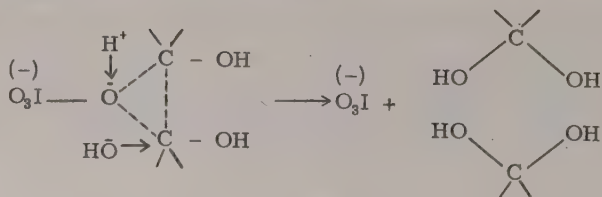
- Si l'approche électrostatique est suffisante, ce complexe peut évoluer, par recouvrement des orbitales de l'oxygène et des carbones, jusqu'au stade anhydride d'hydrates d'aldéhyde ou de cétone en libérant IO_3^- .



et cet anhydride s'hydrolyse ensuite en produits classiques de l'oxydation périodique :



- Si l'approche électrostatique est difficile (empêchement stérique surtout efficace lorsqu'il s'agit de groupes négatifs), le premier état intermédiaire peut également évoluer vers les produits d'oxydation à la suite d'attaque par les ions H^+ et OH^- .



Les avantages de notre proposition sont à nos yeux les suivants :

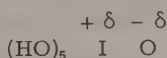
- La formation de l'intermédiaire et l'état d'équilibre atteint pour celui-ci dépendent de la constante diélectrique du milieu.

- L'attaque se fait sur les atomes de carbone à l'opposé des hydroxyles. Ceci explique en particulier les variations de pouvoir rotatoire au cours de la réaction periodique ; celles-ci, selon Mr le Professeur COURTOIS et ses élèves, se manifestent même avant que les produits d'oxydation puissent être mis en évidence, c'est-à-dire dans les tout premiers stades de la réaction.

- On comprend l'origine de l'exaltation de l'acidité au début de l'oxydation. En effet, par induction mutuelle dans cet état intermédiaire, des charges négatives sont fixées, déplacées vers la partie glycolique aux dépens du reste mi-periodique - mi-iodique qui agit donc moins fortement sur le proton. Celui-ci étant plus "libre", l'acidité du milieu doit augmenter légèrement.

- L'énergie qui intervient dans la formation de cet intermédiaire est certainement plus faible que pour un diester cyclique.

- Toutes les espèces periodiques peuvent réagir ainsi, mais ce sont les ions periodiques IO_4^- qui seront les plus actifs. En effet l'acide non dissocié est cependant polarisé avec des charges négatives sur les atomes d'oxygène, en particulier celui qui ne porte pas d'hydrogène



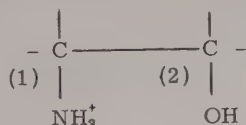
Mais comme la charge $-\delta$ sur l'oxygène est faible (plus faible que dans un anion periodique), l'acide non dissocié réagira faiblement sur le glycol.

De plus dans l'acide IO_5H_5 , comme dans les anions IO_5H_4^- et $\text{IO}_5\text{H}_3^{2-}$, tous les atomes d'oxygène échangent de nombreuses liaisons hydrogène et c'est sans doute une cause de moindre réactivité avec le glycol. Par contre l'ion IO_4^- présente ses 4 atomes d'oxygène équivalents et avec une forte charge négative, et sera donc la principale espèce réagissante.

- L'influence du pH sur les vitesses d'oxydation periodique s'explique également bien. D'une part nous retrouvons les cas simples où elle est commandée par la prépondérance des ions IO_4^- . D'autre part, les cas apparemment anormaux peuvent également être justifiés. Notre proposition tient compte en effet de la configuration du glycol, de la charge sur les atomes de carbone à disjoindre et de la polarité des substituants risquant de manifester un empêchement stérique.

Il en résulte par exemple que la vitesse d'oxydation des hydroxyacides, des aminoalcools, des aminoacides en particulier, au lieu d'être plus rapide en milieu acide, et ceci indépendamment du pH entre certaines limites comme pour les glycols peu encombrés, devra être maxima pour un certain pH résultant d'une sorte de compromis.

D'une part le pH fixera l'état d'ionisation (et la configuration) de la molécule réductrice, donc les charges apparentes sur les atomes de carbone attaqués et la polarisation des substituants environnants. Par exemple dans un aminoalcool, suivant le pH on aura en milieu acide :



NH_3^+ induit certes une charge positive plus grande que NH_2 (en milieu neutre ou alcalin) sur le carbone $\text{C}_{(1)}$, mais sa charge positive propre est nettement plus élevée que celle sur $\text{C}_{(2)}$. L'attaque par l'ion periodique sera donc ralentie en milieu acide.

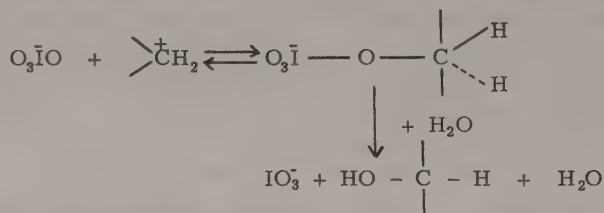
D'autre part, en milieu alcalin, le réactif periodique est d'autant moins agressif que le pH est plus élevé. Il y aura donc, entre les deux extrêmes, un pH (ou une zone de pH) pour lequel la vitesse sera maximum.

- De même, notre proposition interprète le fait que les substituants les plus efficaces au point de vue empêchement stérique sont ceux qui sont le plus polarisés négativement, par exemple un hétéroatome oxygène dans un anhydrosucre.

- Les vitesses d'oxydation varient dans le même sens que la charge des atomes de carbone, à encombrement stérique semblable, tout au moins qualitativement. L'éthylène glycol est ainsi oxydé beaucoup plus vite que l'éthylène diamine. L'ordre expérimental de la réactivité des fonctions oxygénées est effectivement respecté, si l'on tient compte en outre de l'encombrement stérique pour la fonction glycol tertiaire.

- Les réactions d'oxydation periodique des α dicétones sont rapides et bimoléculaires. C'est donc que le complexe intermédiaire (ou l'état de transition) est particulièrement instable. Dans notre schéma, il s'agirait d'un anhydride d'acide et l'on conçoit bien son instabilité en milieu aqueux.

- Le mécanisme général que nous admettons peut être étendu aux composés à méthylène actif.



et, des travaux de HUEBNER, AMES et BUBL, on peut déduire que, toutes choses égales, les vitesses de ces oxydations suivent l'ordre des charges positives sur le carbone central.

- Enfin, nous pouvons expliquer facilement l'oxydation de la diméthylglyoxime en acide hydroxamique alors qu'un intermédiaire classique conduirait à un cycle à 7 éléments assez improbable. De plus, le mécanisme que nous proposons ne pose pas le problème de la compétition avec l'acide borique, problème qui n'a pas pu recevoir de solution positive.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Après avoir examiné le mécanisme proposé antérieurement pour expliquer la rupture de certaines liaisons C - C par l'acide periodique, nous avons été amenée à étudier la nature du réactif periodique et l'influence de certains facteurs sur cette scission oxydative.

Nous avons montré que l'acide periodique en solution aqueuse doit, selon toute vraisemblance, exister suivant le pH sous forme :

- non dissociée (IO_6H_5) et dissociée en ions IO_6H_4^- et IO_4^- , en milieu acide. IO_6H_5 serait un acide très faible, avec un pK de l'ordre d'au moins 4 ou 5, tandis que IO_4^- serait en équilibre avec IO_6H_4^- et non avec IO_4H . Ce serait donc l'anion d'un acide fort. La constante que l'on donne habituellement pour la première acidité periodique (1,64) ne serait que la résultante de ces deux équilibres.

- d'ions divalents $\text{IO}_6\text{H}_3^{2-}$ et IO_5H^- dont la mise en équilibre ne se fait que lentement dans une zone de pH allant de 7 à 9,5 environ en solution 10^{-4} M, plus étendue en milieu plus concentré.

En solution hydroalcoolique, les anions periodiques ont tendance à se déshydrater mais aussi à échanger des molécules d'eau contre des molécules d'alcool.

Nous avons montré également que l'absorption ultraviolette avec un maximum au voisinage de 220 mμ doit être attribuée principalement aux structures octaédriques IO_6H_5 et IO_6H_4^- et beaucoup moins à l'ion IO_4^- .

Nous avons précisé la relation entre la vitesse de l'oxydation periodique de l'éthylène glycol et la composition du solvant dans le cas des mélanges hydroalcooliques. La constante d'équilibre du complexe intermédiaire est inversement proportionnelle à la constante diélectrique du milieu.

Nous avons recherché de façon systématique s'il pouvait exister une compétition entre les acides periodique et borique vis à vis des glycols. Nous n'avons pas pu en démontrer l'existence et nous pensons que les mécanismes de ces deux réactions sont étrangers l'un à l'autre.

Nous avons pu oxyder par l'acide periodique la diméthylglyoxime en acide acéto-hydroxamique, ce qui incite à penser que la scission oxydative de la liaison centrale C - C ne se fait pas par l'attaque des hydroxyles mais par celle des atomes de carbone intéressés directement.

Essayant de conclure ce travail, nous avons été amenée à proposer un nouveau mécanisme pour l'élaboration de l'état de transition ou du complexe intermédiaire. Il nous reste évidemment beaucoup à faire pour contrôler cette hypothèse, mais c'est le propre de toute théorie : essayer d'interpréter les faits connus dans un ensemble le plus général possible, prévoir de nouveaux développements, source de travaux ultérieurs qui, le plus souvent, nous amènent à réviser encore les premières conceptions.

BIBLIOGRAPHIE

Ière Partie

- ANGYAL et KLAVINGS - Austral. J. Chem. (1961), 14, n° 4, 577-8.
- BARTON D.H. et COOKSON R.C. - Quart. Rev. (1956), 10, 44.
- BIEDER A., COURTOIS J. et FLEURY P. - Bull. Soc. Chim. France (1952), 19, 118. Bull. Soc. Chim. France (1953), 25, 543.
- BON BERNATETS G. - Thèse Doct. univ. Paris (Pharm.), (1936).
- BUIST G.J. et BUNTON C.A. - J. Chem. Soc. (1954), 1406.
- BUIST G.J., BUNTON C.A. et MILES J.H. - J. Chem. Soc. (1957), 4567. J. Chem. Soc. (1957), 4875, J. Chem. Soc. (1959), 743-748. J. Chem. Soc. (1959), 760.
- BUIST G.J., BUNTON C.A. et SHINER V.J. - Research (1953), 6, 45.
- BULGRIN V.C. - J. Phys. Chem. (1957), 61, 702.
- BULGRIN V.C. et DAHLGREN - J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 3883.
- COURTOIS J. - Bull. Soc. Chim. France (1943), 10, 245. J. Ann. Pharm. F. (fév. 1949), VII, 77. Ann. Pharm. Fr. (fév. 1949), 7, 77. Arquiv. Port. Bioquim. (1962), 5, 4, 356.
- COURTOIS J. et LE DIZET P. - Bull. Soc. Chim. Biol. (1955), 37, n° 2-3.
- COURTOIS J. et GUERNET M. - C.R. Acad. Sciences (7 oct. 1957), 245, 1273. Ann. Pharm. Fr. (fév. 1958), 16, 119.
- CRIEGEE R. - Liebigs Ann. (1932), 495, 211. Sitzber. Ges. Befoerder. Ges. Naturw. Marburg (1934), 69, 25.
- CRIEGEE R. et BENKER - Ann. (1939), 541, 218.
- CRIEGEE R., KRAFT L. et RANK B. - Liebigs Ann. (1933), 507, 159.
- CRIEGEE R., HOGER E., HUBER G., KRUCK P., MARKTSCHIEFFEL F., SCHELLENBERGER H. - Ann. (1956), 599, 81.
- CROUTHAMEL C.E., HAYES A.M. et MARTIN D.S. - J. Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 82.
- CROUTHAMEL C.E., MEEK H.V., MARTIN D.S. et BANKS C.V. - J. Amer. Chem. Soc. (sept. 1949), 71, 3031.

- DEWAR M.J.S. - The Electronic Theory of organic Chemistry - Clarendon Press, 276.
- DUKE F.R. - J. Amer. Chem. Soc. (1947), 69, 2 885. J. Amer. Chem. Soc. (1947), 69, 3 054.
- DUKE F.R. et BREMER R.F. - Coll. J. Sci. Iowa State (1951), 25, 527.
- DUKE F.R. et BULGRIN V.C. - J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 3 800.
- FLEURY P. - Bull. Soc. Chim. France (1949), 16, 88.
- FLEURY P. et COURTOIS J. - Bull. Soc. Chim. France (1943), 10, 245. 8ème Conseil Chimie Solvay, Bruxelles (1950), 279-360.
- FLEURY P., COURTOIS J. et BIEDER A. - Bull. Soc. Chim. France (1952), 19, 118. Bull. Soc. Chim. France (1953), 25, 543. Ann. pharm. Franc. (1953), 11, 249.
- FLEURY P., COURTOIS J. et WICKSTROM - Ann. Pharm. Franc. (1948), 6, 338.
- FLEURY P. et FATOME J. - J. Pharm. Chim. (1935), 21, 247.
- FLEURY P. et LANGE J. - J. Pharm. Chim. (1933), 1, 196.
- GUERNET M. - Thèse Doct. univ. Paris (Pharm.), 1958. Bull. Soc. Chim. France (1961), 10, 1 752.
- GUERNET M. et COURTOIS J. - C.R. Acad. Sciences (1957), 245, 1 273-1 275.
- GRANGER R., NAU P., Mme NAU J. et FRANCOIS C. - Bull. Soc. Chim. France (mars 1962), 3, 496.
- HEIDT L.J., GLADDIND E.K. et PURVES E.B. - Paper Trade J. (1945), 121, n° 9, 35.
- HUEBNER C.F., AMES S.R. et BUBL E.C. - J. Amer. Chem. Soc. (1946), 68, 1 621.
- HUGHES et NEVELL - Trans. Faraday Soc. (1948), 44, 941.
- JACKSON E.L. - Org. Reactions (1944), 2, 341-375.
- KLANING U.K. et SYMONS M.C.R. - J. Chem. Soc. (1960), 977.
- KEEN N. et SYMONS M.C.R. - J. Chem. Soc. (nov. 1960), 383.
- KRUPICKA J. et ZUMAN P. - Czechoslov. Chem. Commun. (1958), 23, 598-607.
- LEVESLEY P., WATERS W.A. et WRIGHT A.N. - J. Chem. Soc. (1956), 840.
- MALANGEAU - Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, 9ème série, p. 81 - Paris, Masson 1961.
- MALAPRADE L. - Bull. Soc. Chim. France (1928), 43, 683. Bull. Soc. Chim. France (1934), 1, 833.
- MESNARD P. - Chim. Anal. Paris (1962), 368.
- MESNARD P. et DEVAUX - C.R. Acad. Sciences Fr. (1961), 253, 497.
- NICOLET B. et SHINN L. - J. Biol. Chem. (1941), 139, 687.

- PLOQUIN J. et NEAU C. - Chim. Anal. Paris (nov. 1960), 42, n° 11, 552.
- PRICE C. et KNELL M. - J. Amer. Chem. Soc. (1942), 64, 3, 552.
- PRICE C. et KROLL H. - J. Amer. Chem. Soc. (1938), 60, 11, 2716.
- SHINN L. et NICOLET B. - J. Biol. Chem. (1941), 138, 91.
- SCHWARTZ J.C. - J. Chem. Soc. (1957), 276.
- TANABE H. - Chem. Pharm. Bull. Tokyo (1960), 8, n° 4, 365.
- TAYLOR J.E. - J. Amer. Chem. Soc. (1953), 75, 3912.
- TAYLOR J.E., SOLDANO B. et HALL G.A. - J. Amer. Chem. Soc. (1954), 77, 2656.
- WASMUTH C.R. - Chemistry (1960), 21, 766.
- WATERS W.A. - Trans. Faraday Soc. (1946), 42, 185.
- WEISSBERGER - Techniques de Chimie Organique, Vol. XI (Elucidation of structures by physical and chemical methods, p. 838 et p. 1008).
- ZUMAN P. et KRUPICKA J. - Collection Czech. Chem. Commun. (1958), 23, 598-607.
- ZUMAN P., SICHER J., KRUPICKA J. et SVOBODA M. - Nature (22 déc. 1956), 178, n° 4547, 1407-1408. Collection Czech. Chem. Commun. (1958), 23, 1237.

IIème Partie

- CROUTHAMEL C.E., HAYES A.M. et MARTIN D.S. - J. Amer. Chem. Soc. (1951), 73-82.
- FLEURY P. et COURTOIS J. - 8ème Conseil de Chimie de Solvay (1950) - STOOPS édit. - Bruxelles p. 279-360.
- PASCAL P. - Nouveau Traité de Chimie Minérale - (Masson et Cie). t. XVI, p. 625 - Paris 1960.
- SIEBERT von H. - Z. anorg. Allg. Chem. (1960), 303, 162-168. Z. anorg. Allg. Chem. (1960), 304, 266-275.
- SOUCHAY P. - Anal. Chem. Acta (1948), 2, 17. Bull. Soc. Chim. France (1948), 15, 463.

IIIème Partie

- ALEXANDER B.H., DIMLER R.J. et MEHLTRETTER C.L. - J. Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 4658.
- BRENNER - U.S.P. (1940), 2 - 223. 349 }
 2 - 223. 948 } Pour Atlas Powder Co
 2 - 223. 949 }
- CARTER H.E., GLICK F.J., NORRIS W.P. et PHILIPPS G.E. - J. Biol. Chem. (1947), 170, 285.
- CARTER H.E. et NEVILLE H.E. - J. Biol. Chem. (1947), 170, 301.

- DIMLER R. J., DAVIS H. A. et GILBERT G. E. - J. Amer. Chem. Soc. (1946), 68, 1377.
- FARKAS J. et SICHER J. - Chem. Listy (1955), 49, 1320. Collection Czech. Chem. Commun. (1955), 20, 1391.
- FLEURY P., COURTOIS J. et GRANDCHAMP M. - Bull. Soc. Chim. France (1949), 1-2, 88.
- FLEURY P. et GUITTARD H. - Bull. Soc. Chim. Biol. (1946), 28, 651.
- GRANDCHAMP M. - Thèse de Doct. univ. Paris (Pharm.) 1948.
- GUERNET M. - Thèse Doct. univ. Paris (Pharm.) 1958.
- HATTORI K., HARADA H. et HIRATA Y. - Bull. Chem. Soc. Japan (1962), 35, n° 2, 312.
- HUEBNER C. F., AMES S. R. et BUBL E. C. - J. Amer. Chem. Soc. (1946), 68, 1621.
- KLOSTERMANN H. et SMITH F. - J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, 5336.
- MAROS L., MOLNAR-PERL I. et SCHULEK E. - Acta Chem. 24, 213 (1960). Acad. Sci. hungar, 30, 119 (1962).
- NICOLET B. et SHINN L. - J. Amer. Chem. Soc. (1939), 61, 1615.
- PARIS R. - Thèse Doct. univ. Paris (Pharm.) (1935).
- ROY G. L., LAPERNIERE A. L. et EDWARDS J. O. - J. Inorg. Nucl. Chemistry (1957), 4, 106.
- SICHER J. et PANKOVA M. - Chem. Listy (1955), 49, 1336. Collection Czech. Chem. Commun. (1955), 20, 1409.
- SICHER J. et SVOBODA M. - Chem. Listy (1955), 49, 1330. Collection Czech. Chem. Commun. (1955), 20, 1391.
- TAYLOR J. E. - J. Amer. Chem. Soc. (1953), 75, 3912.
- TAYLOR J. E., SOLDANO B. et HALL G. A. - J. Amer. Chem. Soc. (1954), 77, 2656.
- VAN SLYKE D., HILLER A. et MAC FAGDEN D. - J. Biol. Chem. (1941), 141, 68.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
Ière PARTIE : <u>La Réaction periodique</u>	9
Conditions générales de la réaction	10
Groupements fonctionnels attaqués	11
Mécanismes proposés	18
A - Etudes cinétiques	20
B - Arguments expérimentaux	28
IIème PARTIE : <u>Le Réactif periodique</u>	33
Introduction	34
Recherches personnelles	36
I - Solutions diluées	36
Discussion et interprétation	54
A) Sol. aqueuses	54
B) Sol. hydroalcooliques	62
II - Solutions concentrées aqueuses	70
III - Conclusion	77
IIIème PARTIE : <u>Recherches personnelles sur le mécanisme de l'oxy-</u> <u>dation periodique</u>	79
I - Influence de la nature du solvant	80
II - Compétition avec l'acide borique	86
III - Recherche d'autres fonctions sensibles à l'oxydation per- iodique avec rupture de la liaison C - C	91
IV - Considérations théoriques	95

Vu, Le Président de Thèse
Jean PLOQUIN

Vu, le Doyen de la Faculté
de Médecine et de Pharmacie
de Nantes
Y. BOQUIEN

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
Nantes le 25 Janvier 1965
Max SCHMITT

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 327

1966

